

# 己二酰双己内酰胺扩链合成聚己二酸丁二醇酯

李开勇 赵京波\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以己二酰双己内酰胺(ABC)作为扩链剂,对低相对分子质量的聚己二酸丁二醇酯(PBA)进行扩链,研究了各种因素对聚酯相对分子质量的影响;并采用<sup>1</sup>H-NMR和红外光谱对扩链后聚酯的结构进行了表征,提出了扩链反应的机理。扩链剂己二酰双己内酰胺与端羟基PBA进行扩链反应时,主要通过脱除己内酰胺,以己二酰结构将PBA预聚体偶联起来,使聚酯的相对分子质量成倍增加。

**关键词:** 己二酰双己内酰胺;扩链剂;聚己二酸丁二醇酯

**中图分类号:** TQ323.41

脂肪族聚酯的主链大都由易水解的酯键连接而成,主链柔顺,可被自然界中的多种微生物分解、代谢,最终形成二氧化碳和水,成为很好的生物降解材料。目前,工业上生产高相对分子质量的聚酯主要有两种方法:(1)进一步延长熔融缩聚的反应时间以提高相对分子质量;(2)由缩聚物进行固相缩聚,以达到所要求的相对分子质量。这两种方法都有其缺陷,前者在反应后期物料黏度大,搅拌及副产物扩散很困难,反应速度慢,导致降解等副反应加剧,产品质量下降。后者反应时间长,耗能大。

化学扩链法是一种重要的合成高相对分子质量聚酯的方法<sup>[1-2]</sup>,该方法在聚酯中加入能与其端基反应、具有较高活性的双官能团物质,即扩链剂,使其相对分子质量在短时间内迅速增大。Nery<sup>[3]</sup>等采用噁唑啉类化合物为扩链剂,研究了聚酯的扩链反应。Fujimaki<sup>[4]</sup>等采用二异氰酸酯、二酸酐等为扩链剂,对聚丁二酸丁二醇酯(PBSU)、聚丁二酸乙二酯(PESU)等进行扩链,获得了高相对分子质量的脂肪族聚酯。异氰酸酯类具有一定的毒性,扩链过程中往往副反应多,影响了最终产品的性能。

本文采用己二酰双己内酰胺(ABC)为扩链剂,合成了高相对分子质量的聚己二酸丁二醇酯(PBA)。研究了预聚体相对分子质量、扩链剂/预聚体摩尔比、反应温度等因素对扩链反应的影响,并对

扩链机理进行了初步探讨。

## 1 试验部分

### 1.1 原料和试剂

己二酸,化学纯,北京化工厂,用蒸馏水重结晶两次;丁二醇,分析纯,经减压蒸馏后使用;二丁基氧化锡(Bu<sub>2</sub>SnO),纯度99%,Acros公司;其他试剂直接使用。扩链剂己二酰双己内酰胺(ABC)由己二酰氯与己内酰胺反应合成<sup>[5]</sup>,并重结晶精制,熔点为72~73。

### 1.2 端羟基聚己二酸丁二醇酯(PBA)预聚体的合成

在250 mL四口瓶中,加入50 g己二酸(0.34 mol)、36.7 mL丁二醇(0.42 mol)、0.2622 g二丁基氧化锡、及0.1748 g亚磷酸。首先于150~160、机械搅拌下进行常压反应。待无明显的水逸出后,将温度升至200,用水泵逐步减压,反应3 h。然后改为油泵减压,继续在200下减压反应2~3 h,得到聚己二酸丁二醇酯(PBA)低聚物,以苯酞吡啶法<sup>[6]</sup>测定聚合物的羟值。

### 1.3 扩链反应

称取5 g左右预聚体加入磨口三口瓶中,机械搅拌、油浴加热,氮气保护下降至反应温度,待预聚体熔融后,加入计算量的扩链剂,常压下反应30 min,随后抽真空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。

### 1.4 分析测试

聚合物的数均相对分子质量( $\overline{M}_n$ )、重均相对分子质量( $\overline{M}_w$ )及相对分子质量分布( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )采用

收稿日期: 2005-04-07

第一作者: 男,1979年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhaobjb@mail.buct.edu.cn

美国 Waters 公司 150C 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定, 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为基准物质;  $^1\text{H-NMR}$  谱采用 Bruker 公司 AC-600 核磁共振波谱仪测定, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ; 红外光谱分析 (IR) 采用美国 Nicolet 60SXB FT-IR 仪 (205 型), KBr 压片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBA 预聚体的合成

采用合适的己二酸与丁二醇摩尔比 (1.1:1 ~ 1.2:1), 选择合适的聚合温度、压力及反应时间, 可以合成不同相对分子质量的端羟基聚己二酸丁二醇酯预聚体 (HO-PBA-OH)。结果如表 1 所示。

表 1 PBA 预聚体的相对分子质量及端基结构情况

Table 1 Properties of HO-PBA-OH prepolymers

HO-PBA-OH	酸值	羟值	相对分子质量 *
PBA-1	1.46	106.02	1044
PBA-2	1.59	58.43	1869
PBA-3	0.52	48.27	2299
PBA-4	0.58	31.11	3540

\*注: 指由羟值计算的相对分子质量。

由此获得的端羟基预聚体 HO-PBA-OH 的酸值在 1.59 以下, 由羟值和酸值计算得到的相对分子质量在 1044 ~ 3540 之间。该相对分子质量用于计算扩链反应的原料配比。

表 3 预聚体相对分子质量对 ABC 扩链反应的影响

Table 3 Influence of molecular mass of prepolymer on chair-extending reaction

样品	ABC 与 PBA 物质的量比	预聚体 PBA			扩链后 PBA		
		$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PBA-1	1.0	2291	4005	1.74	17519	44826	2.55
PBA-2	1.0	3577	6887	1.95	26589	54396	2.04
PBA-3	1.0	5752	11401	1.98	32843	65244	2.00
PBA-4	1.0	6447	12817	1.98	24827	58236	2.34

注: 反应温度 240 °C, 反应时间 1.5 h。

### 2.4 扩链剂用量对扩链的影响

表 4 为扩链剂与预聚体配比对扩链反应的影响。从表 4 可以看出, 当扩链剂与预聚体的摩尔比为 1.0 时, 所得聚酯的相对分子质量最大, 扩链效果最好; 扩链后聚酯的数均相对分子质量可达 2.65 万, 重均相对分子质量可达 5.43 万。增加或减少扩链剂的用量, 将会引起封端, 使相对分子质量下降。扩链剂与预聚体的最佳摩尔比为 1.0。

### 2.2 温度对扩链反应的影响

表 2 列出了温度对扩链反应的影响。研究发现, 当温度低于 200 °C, 扩链反应不明显, 反应过程中体系的黏度基本上没有变化。当温度为 240 °C, 所得聚酯的相对分子质量较高; 扩链后体系的黏度有了很大的提高。扩链温度进一步提高, 会使聚酯颜色加深, 发生断链等副反应, 造成聚酯相对分子质量降低。

表 2 不同扩链温度对 PBA 扩链的影响

Table 2 Influence of reaction temperature on chair-extending reaction

样品	反应温度	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PBA-3	—	5752	11401	1.98
PBA-3/ABC1	200	9213	25879	2.81
PBA-3/ABC2	220	18949	40572	2.14
PBA-3/ABC3	240	24026	55302	2.30

注: 扩链剂 ABC 与 PBA 物质的量比 = 1.1, 反应时间 1.5 h。

### 2.3 预聚体的相对分子质量对扩链效果的影响

表 3 为不同预聚体相对分子质量对扩链反应的影响。从表 3 可以看出, 预聚体的数均相对分子质量 ( $\overline{M}_n$ ) 在 2291 ~ 6447 之间都能进行有效的扩链。这说明在较高的反应温度下, ABC 反应活性较高, 在一定的分子量范围之内, 都能进行有效的扩链。但如果预聚体的相对分子质量过大, 则两端的非羟基端基影响增大, 扩链效果下降。

表 4 扩链剂用量对 PBA 扩链的影响

Table 4 Influence of the molar ratio of ABC to HO-PBA-OH on chair-extending reaction

样品	ABC/PBA 物质的量比	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PBA-2	—	3577	6887	1.95
PBA-2/ABC1	0.8 1.0	10195	25187	2.47
PBA-2/ABC2	1.0 1.0	26589	54396	2.04
PBA-2/ABC3	1.1 1.0	19632	48355	2.46
PBA-2/ABC4	1.2 1.0	20329	42243	2.07

注: 反应温度 240 °C, 反应时间 1.5 h。

### 2.5 扩链原理的探讨

Loontjens<sup>[7]</sup>等在研究间苯二甲酰双己内酰胺对 PET 等端羟基聚合物扩链时,认为扩链反应存在着两种机理:在较低温度时,主要发生脱己内酰胺扩链反应;在较高温度时(> 200 °C),同时存在脱己内酰胺和己内酰胺开环两种方式。为了探讨 ABC 的扩链原理,对扩链后的聚酯进行了核磁及红外表征。

图 1 是扩链后 PBA 的红外谱图。其中图 1(a) 为扩链剂 ABC 的红外谱图,图 1(b) 为扩链后 PBA

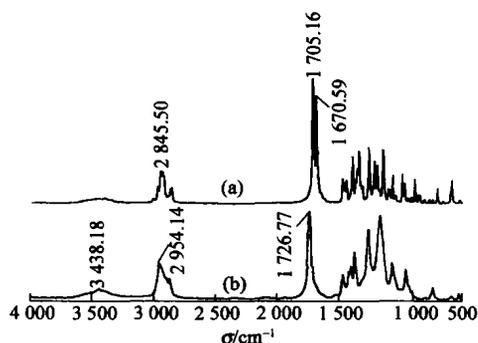


图 1 扩链后 PBA 的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of chain-extended PBA by ABC 的红外谱图。在图 1(a) 中,位于 1705.16 cm<sup>-1</sup> 和 1670.59 cm<sup>-1</sup> 处有两个特征的振动峰,对应于 ABC 中两种不同 C=O 的伸缩振动峰。其中一个对应于己二酰结构中的 C=O,另一个对应于己内酰胺结构中的 C=O。图 1(b) 中位于 1726.77 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为 PBA 中酯键 C=O 的伸缩振动峰,不存在酰胺键结构;位于 3438.18 cm<sup>-1</sup> 处的峰为扩链后残留端羟基的伸缩振动峰。经扩链后的 PBA 中不

存在己内酰胺环的结构,以及由其开环形成的酰胺基结构。

图 2 为扩链后 PBA 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图。其中

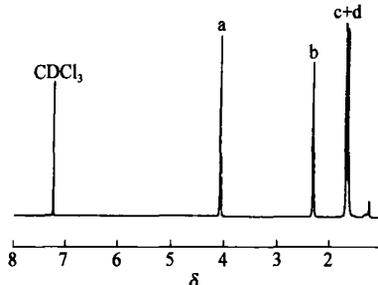


图 2 扩链后 PBA 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of chain-extended PBA by ABC 7.240 处的峰是溶剂 CDCl<sub>3</sub> 的杂质峰。位于 4.074 处的峰对应于图 3 PBA 结构中 a 处的氢质子;位于 2.307 处的峰对应于 b 处的氢质子;位于 1.640 和 1.677 处的峰分别对应于 c, d 处的氢质子。它们的面积比为 1 1 1 1,与氢原子数比 4 4 4 4 相符合。

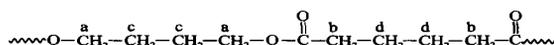
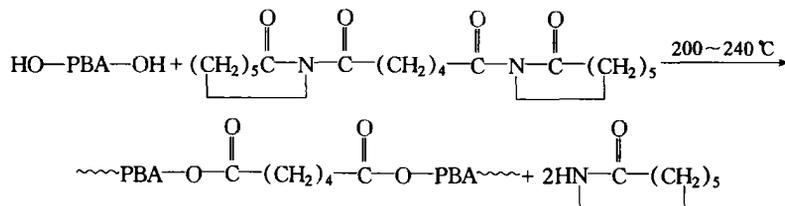


图 3 PBA 分子的重复单元

Fig. 3 Repeating unit of PBA

基于以上对扩链后 PBA 的 <sup>1</sup>H-NMR 和红外谱图分析,尽管扩链温度在 200 °C 以上,但扩链剂 ABC 与 PBA 预聚物的端羟基主要通过脱除己内酰胺进行扩链,由 ABC 中的己二酰结构将 PBA 预聚体连接起来,使聚酯的相对分子质量成倍增加。其反应过程如下所示。



### 3 结论

1) 采用己二酰双己内酰胺对端羟基 PBA 预聚体扩链,在反应温度为 240 °C、扩链剂/预聚体的物质的量比为 1 1 时,扩链后聚合物的相对分子质量最大,增加或减少扩链剂用量,封端反应增加,相对分子质量将下降;预聚体的  $M_n$  在 2291 ~ 6447 之间都能进行有效的扩链。

2) 对扩链后的 PBA 进行核磁和红外光谱研究

表明,在熔融扩链条件下,扩链剂 ABC 与端羟基 PBA 进行扩链反应时,主要通过脱除己内酰胺,以己二酰将 PBA 预聚体偶联起来,使聚酯的相对分子质量成倍增加。

### 参 考 文 献

[1] Kylmä J, Tuominen J, Helminen A, et al. Chain extending of lactic acid oligomers. 1. Effect of 2,2-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction [J]. Polymer, 2001, 42:3333 - 3343

- [2] Tuominen J, Kylma J, Seppala J. Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2-bis(2-oxazoline) [J]. *Polymer*, 2002, 43:3 - 10
- [3] Nery L, Lefebvre H, Fradet A. Chain extension of carboxy-terminated aliphatic polyamides and polyesters by arylene and pyridylene bisoxazolines [J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205:448 - 455
- [4] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction [J]. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59: 209 - 214
- [5] Wilfong D L, Pommerening C A, Gardlund Z G. Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6 [J]. *Polymer*, 1992, 33:3884 - 3888
- [6] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 68 - 83
- [7] Loontjens T, Pauwels K, Derks F, *et al.* The action of chain extenders in nylon-6, PET, and model compounds [J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65:1813 - 1819

## Synthesis of polybutylene adipate by a chain-extending reaction with adipoyl bis-caprolactamate

LI Kai-yong ZHAO Jing-bo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Polybutylene adipate (PBA) with a high molecular weight was synthesized by a chain-extending reaction from HO-terminated polybutylene adipate with adipoyl biscaprolactamate (ABC) as a chain-extender under a reduced pressure in bulk state. The influence factors were studied and the chain-extended polyester with  $\overline{M}_n$  up to 32 843 and  $\overline{M}_w$  up to 65 244 was obtained. The polyester was characterized by FTIR spectrum and  $^1\text{H-NMR}$  spectrum, and the mechanism of the chain-extending reaction was proposed. The chain-extending reaction of HO-terminated PBA with ABC proceeds through the elimination of the caprolactam rings, and the adipoyl groups in the chain-extender couple the hydroxyl-terminated PBA together, resulting in the molecular weight increased.

**Key words:** adipoyl biscaprolactamate; chain-extender; polybutylene adipate

(责任编辑 朱晓群)

## 下期预告

从青霉菌丝体中提取核糖核酸的研究

$\text{Fe}^{3+}$  对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响

超细头孢拉定的超重力法制备及制剂研究

超重力法制备超细二氧化硅及影响因素的研究

PVF 悬浮填料的制备及其污水处理效果的研究

2,2-二羟甲基丁醛的结构和性质的理论研究

$\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  的荧光性能及其合成工艺的研究

反应型乳化剂在硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液合成中的应用

聚乙烯醇-b-聚苯乙烯嵌段星形聚合物的制备

三己内酰胺基磷对聚己二酸丁二醇酯预聚体的扩链反应

预氧化温度对 PAN 纤维皮芯结构形成的影响

温差共混法制备 TP/ TLCP 原位复合材料

插层-分解法制备联二脲/ 蒙脱土新型复合发泡剂

环己烷均相催化氧化动力学研究

李士坤等

吕秀平等

钟杰等

何清玉等

刘宇航等

江南等

杨程等

熊玉钦等

陈雪生等

陈雪荣等

刘杰等

杨高品等

张凤霞等

李静等