

可降解高分子量聚(己二酸二乙二醇酯)的合成

吴晓峰 赵京波 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:介绍了一种合成可降解脂肪族聚酯的新方法。以有机环硅氮烷(如八甲基环四硅氮烷、六苯基环三硅氮烷等)作扩链剂,对低分子量的端羟基聚(己二酸二乙二醇酯)进行扩链,制得了高分子量的聚(己二酸二乙二醇酯)。凝胶渗透色谱(GPC)法研究表明,扩链后聚酯的数均分子量超过 32 000,重均分子量超过 70 000。采用¹H-NMR 对扩链后聚酯的结构进行了表征,结果表明,利用环硅氮烷,尤其是六苯基环三硅氮烷为扩链剂,能够很好地合成高分子量的脂肪族聚酯。

关键词:可降解聚酯;聚(己二酸二乙二醇酯);八甲基环四硅氮烷;六苯基环三硅氮烷;扩链反应

中图分类号: O633.14

脂肪族聚酯的主链由易水解的酯键连接而成,主链柔顺,因而成为很好的生物降解性材料。高分子量的脂肪族聚酯可由多种方法合成,如用微生物发酵法合成聚羟基丁酸酯(PHB),由环状单体的开环聚合合成聚己内酯、聚乳酸等^[1]。然而,对于由二元酸和二元醇所得到的脂肪族聚酯,目前仍未找到很好的方法来获得高分子量的聚合物。直接采用二元酸、二元醇进行本体缩聚,由于聚合过程中存在较多的热降解、热氧化、脱羧等副反应,所得到的脂肪族聚酯的分子量很难超过 10 000。这种聚酯主要用作合成聚氨酯材料的软链,以及聚氯乙烯等塑料的增塑剂。Ajioka 等^[2]曾采用溶液缩合聚合法,在较低的温度下,以分子筛循环脱除溶剂中的副产物水,获得分子量高达 300 000 的聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯等脂肪族聚酯。但溶液缩聚法工艺复杂,需要处理大量的溶剂,难于工业化。Fujimaki 等^[3]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)、聚丁二酸乙二醇酯(PESU)等进行扩链,也能获得高分子量的脂肪族聚酯。异氰酸酯类具有一定的毒性,扩链过程中往往副反应多,引起聚酯颜色加深,影响了最终产品的性能。而其它扩链剂又存在着结构复杂,难以合成等缺点。

本文采用易于合成的环状硅氮化合物如八甲基环四硅氮烷(OMCT)和六苯基环三硅氮烷(HPCT)

等为扩链剂进行扩链,合成了高分子量的聚(己二酸二乙二醇酯)(PDEGA)。研究发现,有机环硅氮烷(尤其 HPCT),是一种很好的扩链剂,不仅易得,而且无毒。采用本扩链法,可以利用现有的聚酯低聚物,合成高分子量的脂肪族聚酯,且副反应少,产物颜色浅。有关这方面的研究,目前尚未见报道。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

己二酸,CP 级,北京化工厂,重结晶二次;乙二醇(二甘醇),AR 级,中国医药公司北京采购供应站,使用前减压蒸馏;二氧六环,AR 级,北京益利精细化学品有限公司,以金属钠回流除水;对甲苯磺酸,CP 级,北京西中化工厂;二丁基氧化锡(Bu₂SnO),纯度 99%,比利时 ACROS 公司。八甲基环四硅氮烷由 Me₂SiCl₂ 的氨解反应合成,经精馏得到,沸点 225 °C;六苯基环三硅氮烷由 Ph₂SiCl₂ 的氨解反应合成,并重结晶精制,熔点 213 °C^[4]。

1.2 端羟基聚(己二酸二乙二醇酯)低聚物的合成

在 250 mL 三口瓶中,加入 43.8 g(0.30 mol)的己二酸、33.3 mL(0.35 mol)乙二醇及 0.22 g 的二丁基氧化锡;在温度 140~150 °C、机械搅拌下进行聚合反应;以油水分离器收集生成的水,待无明显的水逸出后,改为减压蒸馏装置,继续在 190~200 °C 反应 4~5 h,直至酸值降低至 1 以下。以苯酐-吡啶法测定聚合物的羟值。

1.3 聚(己二酸二乙二醇酯)的扩链反应

在 100 mL 的三口瓶中,加入 5.35 g(0.002 75

收稿日期: 2001-03-07

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(20025415)

第一作者: 男,1975 年生,硕士生

mol) 分子量为 1 948 (按羟值计算) 的 PDEGA、0.29 g (0.003 97 mol —SiMe₂—NH—) OMCT 及 20 mL 二氧六环为溶剂, 在 N₂ 保护下, 于 90 ~ 100 油浴中加热反应, 直至无氨气放出为止, 反应时间约 10 h。将混合物减压回旋蒸发除去溶剂, 得到粘稠液体聚合物。

类似地, 采用本体法进行 OMCT 或 HPCT 扩链, 也能得到高分子量的聚(己二酸二乙二醇酯)。

1.4 分析测试

聚合物的数均分子量、重均分子量及分子量分布采用美国 Waters 公司 150C 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定, 四氢呋喃为流动相; ¹H-NMR 谱采用 Varian 公司 Unity 200 M 超导核磁共振谱仪测定, 溶剂为 DCCl₃。

2 结果和讨论

2.1 PDEGA 预聚体的合成

PDEGA 预聚体通过己二酸与二乙二醇的缩聚反应合成。通过改变二元酸与二元醇的比例, 使得预聚体的端基为羟基, 以便于扩链反应的进行。研究中发现, 不同催化剂对预聚体的结构及性质有很大的影响, 采用强酸型催化剂如对甲苯磺酸为催化剂, 由于副反应较多, 产物颜色深, 后续的扩链反应也难以获得高分子量的聚酯; 而采用二丁基氧化锡为催化剂, 缩聚反应具有适中的聚合速率, 且产物颜色浅, 结构易于控制, 能够顺利地得到端羟基预聚体, 该预聚体通过与有机环硅氮烷的扩链反应, 可获得高分子量的聚酯。表 1 列出了以二丁基氧化锡为催化剂合成的 PDEGA 端羟基预聚体, 通过预聚体的羟值计算, 其分子量在 1 348 ~ 2 105 之间。

表 1 PDEGA 预聚体的合成

Table 1 Synthesis of PDEGA oligomers

聚酯	酸值	羟值	分子量*	M_n	M_w	(M_w/M_n)
PDEGA-1	0.53	56.2	1 948	3 703	7 063	1.91
PDEGA-2	0.83	82.4	1 348	2 429	4 238	2.20
PDEGA-3	0.91	52.4	2 105	3 679	6 339	1.72

* 指由羟值计算的分子量。

表 1 中同时还列出了 GPC 法测得预聚体的 M_n 、 M_w 及分子量分布系数的情况, 目的是为了便于比较扩链前后聚酯分子量及分子量分布的变化情况, 研究扩链反应的效果。由羟值计算得到的分子量为绝对分子量, 而由 GPC 法测得的 M_n 、 M_w 为相

对分子量, 因此在数值上有较大的差别。

2.2 PDEGA 的扩链反应

2.2.1 二氧六环中的扩链反应 PDEGA 能够溶解于二氧六环, 为此作者研究了 PDEGA 在二氧六环中的扩链反应。表 2 列出了采用 OMCT 对 PDEGA 的扩链结果。

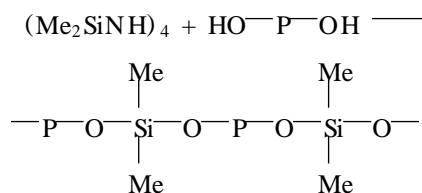
表 2 PDEGA 在二氧六环中的 OMCT 扩链反应

Table 2 Chair-extending reaction of PDEGA by OMCT in dioxane solution

聚酯	原料配比*	M_n	M_w	(M_w/M_n)
PDEGA-1	1 0.8	2 432	8 638	3.55
	1 1.0	4 776	8 813	1.85
	1 1.1	15 393	25 626	1.66
	1 1.3	7 353	11 672	1.59
	1 1.5	8 918	14 775	1.66
PDEGA-2	1 1.0	5 659	9 481	1.68
PDEGA-3	1 1.0	5 442	11 006	2.02

* 指 PDEGA 聚酯与扩链剂 OMCT 中 —SiMe₂—NH— 结构单元的摩尔比。

比较表 1、表 2 中的数据发现, 采用 OMCT 对 PDEGA 进行扩链, 能够显著地提高聚酯的分子量, 当 PDEGA 聚酯与扩链剂 (以 —SiMe₂—NH— 结构单元计) 的摩尔比为 1 1.1 时, 效果最好, 扩链后聚酯的数均分子量可达 1.53 万, 重均分子量达 2.56 万。采用 OMCT 为扩链剂具有许多优点, 首先是这种化合物中的硅氮键很活泼, 很容易与许多含有羟基的化合物反应, 包括含羟基的聚合物, 同时反应过程中形成的副产物为氨气, 迅速离开反应体系, 因此该反应可用于 PDEGA 预聚体的扩链反应。PDEGA 的扩链反应如下:



其中 HO—P—OH 代表端羟基 PDEGA。该扩链反应在近乎中性的条件下进行, 副反应少, 所得产物保持原有 PDEGA 预聚体的浅颜色, 便于在多种场合下应用。

研究中发现, 二氧六环中的扩链反应, 反应条件温和, 温度较低, 溶液粘度低, NH₃ 生成速度平和, 但需要进行后处理, 需脱除溶剂。扩链反应中, 一般 OMCT 过量, 以 PDEGA 预聚体与 —SiMe₂—NH—

的摩尔比在 1.1~1.2 时,能够获得较好的扩链效果,这主要是因为甲基环硅氮烷很活泼,易于同空气或溶剂中痕量的 H_2O 反应,消耗一定量的扩链剂。

2.2.2 本体中的扩链反应 由于溶剂中的扩链反应在反应完成后需要脱除溶剂,操作烦琐,不经济,为此,作者研究了 PDEGA 预聚体在本体中的扩链反应。表 3 列出了 OMCT 扩链 PDEGA 预聚体的结果。

表 3 本体中 PDEGA 预聚体的 OMCT 扩链反应

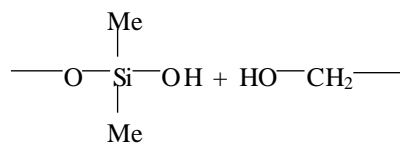
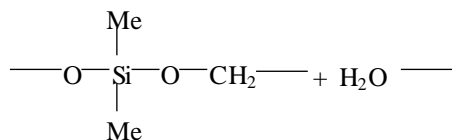
Table 3 Chain-extending reaction of PDEGA by OMCT in bulk state

聚酯	原料配比 *	M_n	M_w	(M_w/M_n)
PDEGA-1	1 0.8	8 189	13 803	1.69
	1 1.0	12 679	22 786	1.80
	1 1.2	28 514	79 538	2.79
	1 1.4	12 644	22 909	1.81
	1 1.6	28 754	71 174	2.48
PDEGA-2	1 1.4	32 870	70 048	2.13

* 指 PDEGA 聚酯与扩链剂 OMCT 中 $-SiMe_2-NH-$ 结构单元的摩尔比。

本体扩链反应具有较大的粘度,需要在机械搅拌下进行。本体扩链反应更容易获得高分子量的聚酯。由表 3 可见,扩链反应后的 PDEGA 数均分子量在 0.82~3.28 万之间,最高可达 3.28 万;重均分子量在 1.38~7.95 万之间,最高可达 7.95 万,基本上能够满足聚酯作为材料时对分子量的要求。本体中的扩链反应,扩链剂适当过量,同样有利于获得高分子量聚酯。通常 PDEGA 与扩链剂中 $-SiMe_2-NH-$ 结构单元的摩尔比在 1.1~1.4 之间。

研究中发现,当 PDEGA 与扩链剂中 $-SiMe_2-NH-$ 结构单元的摩尔比为 1.1~1.2 时,能够获得呈橡胶态的高分子量的 PDEGA,该聚合物在放置过程中,逐渐变为粘稠的液体,体系粘度降低,说明分子量降低。即使这样,其数均分子量仍能达到 2.85 万,重均分子量仍为 7.95 万。采用甲基环硅氮烷进行扩链所得到的脂肪族聚酯,之所以在放置过程中会出现分子量降低,可能是因为扩链后形成的 $-SiMe_2-O-C$ 结构不够稳定,遇到空气中的水蒸气后会慢慢水解,引起聚合物分子量的降低,反应如下:



事实上,采用 OMCT 在进行 PDEGA 预聚体的溶液扩链反应及后处理时,同样存在上述的水解反应。由于溶液扩链需要脱除溶剂等后处理,增加了聚酯与空气中水蒸气接触的机会,上述 $-SiMe_2-O-C$ 结构水解的机会也就增大,因此溶液扩链法得到的聚酯分子量比本体法得到的聚酯分子量要低得多。

2.2.3 本体中 HPCT 对 PDEGA 的扩链反应 由于由甲基环硅氮烷进行扩链,获得的 PDEGA 耐水解性能较差,为此作者研究了六苯基环三硅氮烷对 PDEGA 预聚体的扩链反应。表 4 列出了用 HPCT 在本体中进行 PDEGA 预聚体扩链的结果。

表 4 本体中 PDEGA 预聚体的 HPCT 扩链反应

Table 4 Chain-extending reaction of PDEGA by HPCT in bulk state

聚酯	原料配比 *	M_n	M_w	(M_w/M_n)
PDEGA-1	1 1.0	14 738	25 391	1.72
	1 1.2	24 293	41 436	1.71
	1 1.4	30 728	62 092	2.02

* 指 PDEGA 聚酯与扩链剂 HPCT 中 $-SiPh_2-NH-$ 结构单元的摩尔比。

HPCT 中由于硅上的取代基为苯环,其活性较甲基环硅氮烷小,因而进行扩链反应时,所需的反应温度较高,在 120~140 之间时,反应时间基本相近。由表 4 可以看出,当 PDEGA 与扩链剂中 $-SiPh_2-NH-$ 的摩尔比在 1.1~1.4 之间时,扩链反应均能获得较高分子量的脂肪族聚酯,当摩尔比为 1.4 时,所得 PDEGA 数均分子量可达 3.07 万,重均分子量可达 6.21 万。扩链剂的适当过量同样有利于获得高分子量的 PDEGA。采用 HPCT 为扩链剂所得到的高分子量的 PDEGA,具有很好的耐水解性能,由此得到的 PDEGA 与空气长时间的接触,不会引起聚合物的降解。

图 1 为本体中 HPCT 扩链所得 PDEGA 的 ^1H-NMR 谱图,其数均分子量为 1.47 万,重均分子量为 2.54 万。按聚酯/ $-SiPh_2-NH-$ 的摩尔比为 1.1 进行扩链而得。

在图 1 中,在 $\delta = 1.68$ 和 2.38 处出现两组多重峰,对应于聚酯中己二酸酯基结构单元中 $-CH_2-$ 和 $-CH-$ 上的氢;位于 $\delta = 3.70$ 和 4.24 两组多重峰对应

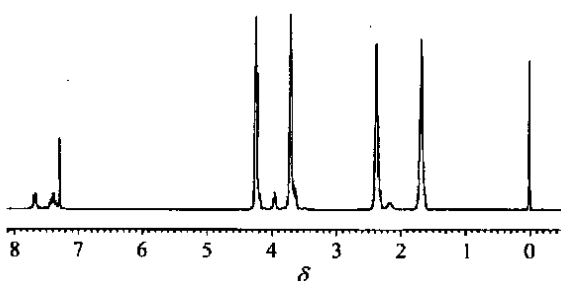


图 1 HPCT 扩链 PDEGA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of chair-extended PDEGA by HPCT

于二乙二醇结构单元中两种碳上的氢;位于 $\delta = 7.37$ 和 7.67 处的两组多重峰为苯环上的质子峰。而位于 $\delta = 7.28$ 处的单峰为 DCl_3 干扰峰。核磁谱图证明,扩链后的聚酯中,存在着 $-\text{SiPh}_2-$ 结构。经计算,约相当于每 9.97 个己二酸结构、每 10.45 个一缩二乙二醇结构,出现 1 个 $-\text{SiPh}_2-$ 结构,与理论计算完全一致。

3 结 论

采用甲基环硅氮烷如 OMCT 及六苯基环三硅

氮烷 HPCT 为扩链剂,能够利用低分子量的脂肪族聚酯如 PDEGA 预聚体,进行扩链反应,制备高分子量的脂肪族聚酯。其中利用 HPCT 效果更好,能够获得性能稳定的聚合物。

致谢:本研究得到中国科学院化学研究所谢择民研究员、张志杰博士的大力帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 赵京波, 杨万泰. 合成生物降解性聚酯研究的进展. 高分子通报, 1999(2): 11~21
- [2] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, et al. Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization. Polym Degrad Stab, 1998, 59:137~143
- [3] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. Polym Degrad Stab, 1998, 59:209~214
- [4] Larsson E, Bjellerup L. The reaction of diphenyldichlorosilane with ammonia and amines. J Am Chem Soc, 1953, 75:995~997

Synthesis method of biodegradable polydiethylene glycol adipate with high molecular weight

WU Xiao-feng ZHAO Jing-bo YANG Wan-tai

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

Abstract: A new method for synthesis of biodegradable aliphatic polyester was discussed in this article. Polydiethylene glycol adipate (PDEGA) with high molecular weight was synthesized by a chain-extending reaction of HO-terminated PDEGA by octamethylcyclotetrasilazane (OMCT) or hexaphenylcyclotrisilazane (HPCT) in bulk or in 1,4-dioxane solution. GPC study shows that the M_n of chain-extended polyester is up to 32 000 and the M_w is up to 70 000. The chain-extended polyester was also characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The results show that HPCT is a highly effective extending agent to synthesize aliphatic polyester with high molecular weight.

Key words: biodegradable polyester; polydiethylene glycol adipate; octamethylcyclotetrasilazane; hexaphenylcyclotrisilazane; chain-extending reaction