

# 二酰基双己内酰胺扩链脂肪族二元酸/二元醇聚酯

赵京波 李开勇

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**关键词：**己二酰双己内酰胺 扩链反应 可生物降解聚酯 聚己二酸丁二醇酯

目前，工业上生产高分子量聚酯主要有两种方法：(1) 进一步延长熔融缩聚反应的时间以提高分子量；(2) 由缩聚物进行固相缩聚，提高分子量。这两种方法都有其缺陷，前者在反应后期由于物料粘度大，搅拌及副产物扩散困难，反应速度慢，以及降解等副反应加剧，使得产品质量下降。后者则反应时间长，设备投资大，耗能大。近年来，人们采用化学扩链法来提高聚酯的分子量。扩链法就是加入能与聚酯端基反应、具有较高活性的双官能团物质（扩链剂），使聚酯分子量能够在短时间内迅速增大。采用扩链法进行熔体增粘，具有工艺流程短、设备投资少、反应速度快、效率高、操作简便等优点，可在聚酯生产的后缩聚釜，以及熔体纺丝、螺杆挤出和注射成型过程中实施。根据聚酯端基的不同，扩链反应可选择不同的扩链剂。Inata<sup>[1,2]</sup>等研究了双(2-噁唑啉)对端羧基聚酯的扩链反应；Oijkstra<sup>[3]</sup>等研究了二异氰酸酯和双羧酸酐对端羟基聚酯的扩链反应。在这些扩链反应中，有时会发生支化等反应，影响了最终产物的性能。

本文采用二酰基双己内酰胺如己二酰双己内酰胺(ABC)等为扩链剂，来合成高分子量的脂肪族二元酸/二元醇聚酯。研究中对影响扩链反应的因素，如预聚体分子量、扩链剂/预聚体的配比、反应的温度、催化剂等进行了探讨；同时提出了扩链反应的机理。

表1列出了端羟基聚己二酸丁二醇酯预聚体(HO-PBA-OH)情况，其酸值在3.0以下。为了便于比较扩链效果，表1同时还列出了GPC法测得预聚体的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 及分布指数 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 情况。

表2为不同预聚体对扩链反应的影响。可以发现，不同分子量的预聚体，均有较好的扩链效果。当以PBA-3为预聚体时，扩链效果最好，此时扩链后的聚合物 $M_n$ 达到32843， $M_w$ 达到65244，已经能够满足材料的性能要求。

表 1 PBA 预聚体的分子量及端基结构情况

PBA	酸值	羟值	分子量*	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PBA-1	1.46	106.02	1044	2291	4005	1.74
PBA-2	1.59	58.43	1869	3577	6887	1.95
PBA-3	0.52	48.27	2299	5752	11401	1.98
PBA-4	0.58	31.11	3540	6447	12817	1.98
PBA-5	3.0	42.35	2473	4939	10952	2.21

\*由羟值计算的分子量。

表 2 预聚体分子量对 ABC 扩链反应的影响

样品	HO-PBA-OH			扩链后的 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	2291	4005	1.74	17519	44826	2.55
PBA-2	3577	6887	1.95	26589	54396	2.04
PBA-3	5752	11401	1.98	32843	65244	2.00
PBA-4	6447	12817	1.98	24827	58236	2.34

\*ABC/PBA=1(摩尔比), T=240, t=1.5h

表 3 不同催化剂对 PBA 扩链反应的影响

样品	温度 ( )	催化剂	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PBA-5/ABC5	220	-	23809	50413	2.11
PBA-5/ABC3	220	CH <sub>3</sub> -Φ-SO <sub>3</sub> H	30582	74047	2.42
PBA-5/ABC6	220	SnCl <sub>4</sub>	25884	70917	2.73
PBA-5/ABC7	220	Zn(acac) <sub>2</sub>	26392	61938	2.35

\*ABC/PBA-5=1.0(摩尔比);真空度:1mmHg;催化剂用量:1.4%(重量)。

表 3 为不同催化剂对 ABC 扩链 HO-PBA-OH 的影响。加入对甲苯磺酸、四氯化锡或乙酰丙酮合锌,能够使扩链反应加快,扩链温度降低,且可改善扩链效果。以对甲苯磺酸为催化剂时,HO-PBA-OH 经扩链后数均分子量  $\overline{M}_n$  达到 30582,重均分子量  $\overline{M}_w$  达到 74047。

---

经对扩链后聚合物的结构进行核磁及红外表征，认为无论有无催化剂的存在，二酰基双己内酰胺对 HO-PBA-OH 等的扩链均是按照脱除内酰胺的机理进行的。这与 Loontjens<sup>[4]</sup>等研究间苯二甲酰双己内酰胺扩链 PET 等提出的机理有所不同。己二酰双己内酰胺在与 HO-PBA-OH 进行扩链反应时，脱除己内酰胺，以己二酰结构将 PBA 预聚体连接起来，使聚酯的分子量成倍增加。

### 参考文献

1. Inata, H.; Matsumura, D., J. Appl. Polym. Sci. 1985, 30: 3325-3337
2. Inata, H.; Matsumura, D., J. Appl. Polym. Sci. 1986, 32: 5193-5202
3. Oijkstra A. J.; Goodman I.; Reid, J. : US Pat, 1971, 3, 553
4. T. Loontjens, K. Pauwels, F. Derks, et al., J. Appl. Polym. Sci. 1997, 65:1813-1819

## **Chain-extending reaction of aliphatic diacid/glycol polyesters with diacyl biscalprolactamate**

Zhao Jing-Bo and Li Kai-Yong

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

**Abstract:** Aliphatic diacid/glycol polyesters with high molecular weight were synthesized by a chain-extending reaction from HO-terminated polyesters with diacyl biscalprolactamate as chain-extender under reduced pressure in bulk state. The influencing factors were studied and the chain-extended polyester with  $M_n$  up to 32843 and  $M_w$  up to 65244 was obtained. The chain-extended polyester was characterized by IR spectrum and  $^1H$  NMR spectrum. Based on the IR and  $^1H$  NMR studies, 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, with the molecular weight increased.

**Key words:** adipoyl biscalprolactamate, chain-extender, polybutylene adipate, biodegradable polyester