

以三羟甲基丙烷为核合成超支化聚酯及表征

杨俊玲 于振东* 冉斌荣 杨 阳

(天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要 以三羟甲基丙烷为核分子,2,2-二羟甲基丙酸为单体,采用一步法,合成了第二代超支化聚酯(HBPE)并对合成工艺进行了研究。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振光谱($^1\text{H-NMR}$)、差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TG)及凝胶渗透色谱(GPC)等手段对产品结构进行表征。结果表明:该超支化聚酯聚合的最适温度为 145°C ,最佳催化剂用量为 0.5% ,支化度 $\text{DB}_{\text{frechet}}=0.57$,玻璃化转变温度为 51.2°C ,热分解温度在 356°C 以上。

关键词 超支化聚酯,温度,催化剂,玻璃化转变温度,热稳定性

Synthesis and characterization of hyperbranched polyester using trimethylolpropane as core molecule

Yang Junling Yu Zhendong Ran Binrong Yang Yang

(School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin 300387)

Abstract The second generation hyperbranched polyester(HBPE) were synthesized by one step method with trimethylolpropane as core molecule, 2,2-Dimethylolpropionic acid as monomer, and the synthesis technology was also studied. The product structure was characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC, TG and GPC etc. The results showed that the best reaction temperature was 145°C and the best content of catalyst was 0.5% , the branched degree was 0.57 , the glass transition temperature was 51.2°C , and the thermal decomposition temperature was above 356°C .

Key words hyperbranched polyester, temperature, catalyzer, glass transition temperature, thermostability

超支化这一概念的首次提出是在 1950 年左右,但是超支化聚酯真正被人们所认识却是最近二三十年的事情^[1]。超支化聚酯具有高度支化的结构,而且具有高官能度以及对称的球型三维结构,并且分子间不发生缠绕等结构优点^[2],具有大量活性端基羟基,容易修饰和改性,通过改性和修饰其端基使得超支化聚酯在更多更广的领域里得到应用,例如在涂料中的应用^[3]、高分子膜材料中的应用^[4]、推进剂粘合剂中的应用以及在医药中的应用^[5-6]等。超支化聚酯具有合成成本低、适合大规模工业生产等特点,使得近年来的关注度非常高。近年来随着理论研究的不断丰富,更多种类的超支化聚酯不断出现,而且在某些应用领域已经崭露头角^[7]。目前,瑞士 Perstorp 公司已成功将脂肪族超支化聚酯进行了商业化应用^[8]。本研究以三羟甲基丙烷为核分子,2,2-二羟甲基丙酸为单体合成了超支化聚酯,对其合成工艺的优化进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,2-二羟甲基丙酸($>99\%$, DMPA, 分析纯), 济宁华凯树脂有限公司;三羟甲基丙烷(分析纯), 天津市光复精细化工研究所;对甲苯磺酸(分析纯), 天津市津南区咸水沽工业园区;丙酮、无水乙醇, 天津市风船化学试剂科技有限公司;高纯氮气, 天津市近代福利气体厂。

调温电热套(KDM 型), 山东鄞城华鲁电热有限公司;精密定时电动搅拌器(JJ-1A 型), 山东鄞城华鲁电热有限公司;循环水真空泵(SHZ-III 型), 上海康华生化仪器制造有限公司;核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, AVANCE III 400MHz 型), 布鲁克拜耳厄斯宾有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet is 50 型), 赛默飞世尔科技有限公司;热重分析仪(TG, STA449F3 型), 德国耐驰仪器制造有

作者简介:杨俊玲(1957-),女,硕士,教授,主要研究方向为天然生物高分子功能材料、功能纳米材料和纺织助剂。

联系人:于振东。

限公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC204F1型),德国耐驰仪器制造有限公司;凝胶色谱仪(Viscotek 270型),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 合成方法

本实验采用“一步法”合成超支化聚酯,首先将核分子三羟甲基丙烷与单体 2,2-二羟甲基丙酸以 1:9 的质量比投加到通有 N_2 的四口瓶中,在搅拌器的搅拌下,逐步升温到 135~155℃ 之间,至熔融状态时,向四口瓶中加入一定比例的催化剂对甲苯磺酸,继续反应一段时间后,撤去 N_2 装置,在真空条件下继续反应一段时间,生成淡黄色的第二代超支化聚酯^[9]。

1.3 对合成温度的研究

将反应温度分别设置为 135、145 和 155℃,然后对实验时间与反应物状态进行研究。

1.4 对催化剂用量的研究

在超支化聚酯的合成中,催化剂的作用至关重要,将催化剂的用量分别设置为单体质量的 0.3%、0.5% 和 0.7%,然后对聚合反应的时间以及产品状态进行研究。

1.5 酸值的测量

在反应过程中每隔 30min,精确称量 0.1g 左右样品,溶解于 10mL 乙醇与丙酮(质量比为 1:1)的混合溶液中,以酚酞为指示剂,用已标定的 KOH 乙醇溶液进行滴定至粉红色且 30s 不褪色,为滴定终点^[10],计算公式见式(1):

$$\omega = \frac{56.1 \times vM}{m} \quad (1)$$

式中, ω 为酸值,mgKOH/g; v 为样品消耗标准溶液的体积与空白样消耗标准溶液的体积之差,mL; M 为 KOH 的物质的量浓度,mol/L; m 为样品的质量,g。

1.6 反应程度的计算

在实验过程中,用滴定测得的酸值来计算反应过程中羧基的反应程度,计算公式见式(2):

$$P = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ω_0 为初始酸值,mgKOH/g; ω_i 为第 i 次测量的酸值,mgKOH/g。

2 结果与讨论

2.1 各因素对聚合反应的影响

2.1.1 反应温度

本实验中,分别研究了反应温度为 135、145 和 155℃ 对聚合反应的影响,在加入催化剂前,首先取

样,进行滴定测量酸值,当加入催化剂后,每隔 30min 进行取样测定酸值,然后根据酸值的变化,计算羧基的反应程度,结果见图 1。

由图可知,反应刚开始,加入催化剂对甲苯磺酸后,聚合反应进行地非常迅速,30min 时,反应程度已经达到 68% 以上,30min 以后,反应逐渐趋于平缓;135℃ 下反应 3h 后,反应程度达到了 81.75%,而 145 与 155℃ 下,分别反应 3h 后,反应程度分别为 90.44% 与 93.26%。随着反应温度的升高,聚合反应程度也逐渐提高。当反应温度高于 145℃ 时,反应程度可达到 90% 以上,但是观察实验样品发现,155℃ 下所得产品颜色为浅褐色,而非超支化聚酯在 135 与 145℃ 下的淡黄色。这是因为,当反应温度超过 155℃ 时,超支化聚酯产品已经出现过氧化状况。因此,当反应温度为 145℃ 时,为聚合反应的最佳温度。

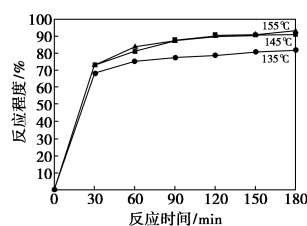


图1 反应温度
对聚合反应的影响

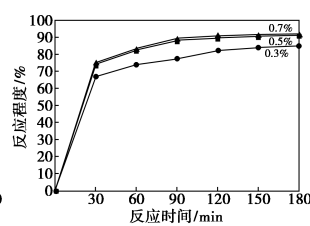


图2 催化剂用量
对聚合反应的影响

2.1.2 催化剂用量

在 145℃ 下,考察催化剂对甲苯磺酸用量(0.3%、0.5% 和 0.7%)对聚合反应的影响,在聚合反应开始前,取样进行滴定,加入催化剂后,每隔 30min 取样,进行滴定测量酸值,并计算单体羧基的反应程度,结果见图 2。

由图可知,反应开始加入催化剂对甲苯磺酸后,反应迅速进行,在 30min 时,反应程度可以达到 67% 以上,当反应 30min 后,聚合体系的反应逐步趋于平缓;但是当催化剂用量为单体质量 0.3% 时,反应 3h 以后,羧基的反应程度只有 85.4%,而当催化剂用量为单体质量的 0.5% 和 0.7% 时,在反应 3h 后,反应程度能达到 91.64% 与 92.47%。因此,在催化剂用量为单体质量的 0.5% 与 0.7% 时,都能到达较高的反应程度,但是当催化剂对甲苯磺酸用量过多时,会造成药品浪费并且还可能導致体系酸值过高而使单体水解。综上考虑,催化剂用量为单体质量的 0.5% 时为聚合反应的最佳催化剂用量。

2.2 性能分析

在最适温度 145℃,催化剂对甲苯磺酸用量为

0.5%的条件下,合成第二代脂肪族超支化聚酯,并对合成的第二代超支化聚酯进行表征和分析。

2.2.1 在有机溶剂中的溶解性

本实验中,将合成的第二代超支化聚酯用模具制成形状相同,质量一致的正方体样品,在室温下,分别置于 20mL 的丙酮、氯仿、乙醚、无水乙醇、石油醚和正丁醇中,2h 后,用已称量过的滤纸进行过滤,然后待溶剂彻底挥发以后,对滤纸上残留的第二代超支化聚酯进行称量,计算剩余第二代超支化聚酯与样品的比值,确定在各有机溶剂中的溶解度大小,结果见表 1。

表 1 第二代超支化聚酯在有机溶剂中的溶解性能

溶剂	无水乙醇	丙酮	正丁醇	乙醚	氯仿	石油醚
剩余比例/%	15	23	41	69	84	98

实验中溶剂极性的大小顺序为:无水乙醇>丙酮>正丁醇>乙醚>氯仿>石油醚,这与表 1 中第二代超支化聚酯在溶剂中剩余的比例从小到大的排列顺序一致。

由此可见,第二代超支化聚酯在有机溶剂中的溶解度与溶剂的极性有很大关系,即第二代超支化聚酯产品易溶于极性较大的有机溶剂,而微溶或不溶于非极性溶剂^[11]。

2.2.2 第二代超支化聚酯的 FT-IR 分析

第二代超支化聚酯的 FT-IR 谱图见图 3,相应红外波峰对应基团见表 2。由图可知,在 3384cm⁻¹处为—OH 的特征峰;2957cm⁻¹处为—CH₃ 的不对称伸缩振动峰,2925cm⁻¹处为 —CH₂ 的不对称伸缩振动峰;1737cm⁻¹处为酯基中的 C=O 特征吸收

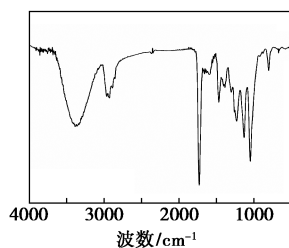


图 3 第二代超支化聚酯的 FT-IR 谱图

表 2 第二代超支化聚酯的红外波峰对应基团

序号	波数/cm ⁻¹	基团
1	3384	—OH
2	2957、2925	—CH ₃ 、—CH ₂ —
3	1737	C=O
4	1470、1362	—CH ₂ —、—CH ₃
5	1307	C—O
6	1230	C—O—C
7	1135	O—CH ₂

峰,证明样品中酯基的存在;1470cm⁻¹处为—CH₃ 的不对称弯曲振动吸收峰,1362cm⁻¹处为—CH₂ 的不对称弯曲振动吸收峰;1307cm⁻¹处为 C—O 的伸缩振动偶合峰;1230cm⁻¹处为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;1135cm⁻¹处为 O—CH₂ 的特征吸收峰。

2.2.3 ¹H-NMR 分析

图 4 给出了第二代超支化聚酯的¹H-NMR 谱图、结构图和—CH₃ 共振峰放大区域。根据图 4,核磁共振谱图中的特征峰及对应基团归属见表 3。

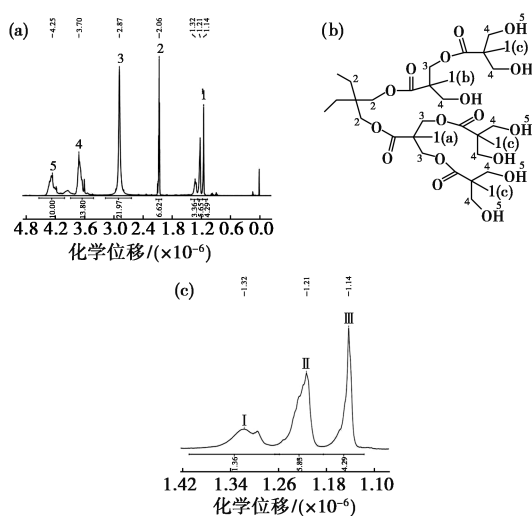


图 4 第二代超支化聚酯的¹H-NMR 谱图(a)、结构图(b)和—CH₃ 共振峰放大区域(c)图

表 3 第二代超支化聚酯的核磁共振吸收峰对应基团表

序号	化学位移/(×10 ⁻⁶)	H 原子类型
1	1.12~1.41	—CH ₃
2	2.01~2.11	—CH ₂
3	2.65~3.15	—CH ₂ —OH
4	3.40~3.81	—COO—CH ₂ —
5	4.03~4.40	—OH

在超支化聚酯中,支化度是一个非常重要的指标,通常用来描述超支化聚酯分子结构的完美程度,¹H-NMR 的相对峰面积可以计算得出超支化聚酯的支化度。目前,支化度常用的表达形式有两种^[12-13],见式(3)和式(4):

$$DB_{\text{frey}} = \frac{2D}{2D+L} \quad (3)$$

$$DB_{\text{frechet}} = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (4)$$

式中, DB_{frey} 为 Frey 定义的支化度; DB_{frechet} 为 Frechet 定义的支化度; D 为树状单元甲基; L 为线性单元甲基; T 为末端单元甲基。

结合图 4(c)中末端单元甲基(—CH₃, T)对应的谱图位置化学位移 $\delta = 1.14 \times 10^{-6}$ 处的 III,线性

单元甲基($-\text{CH}_3, \text{L}$)对应的谱图位置 $\delta = 1.21 \times 10^{-6}$ 处的 II, 树状单元甲基($-\text{CH}_3, \text{D}$)对应的谱图位置 $\delta = 1.32 \times 10^{-6}$ 处的 I。且根据核磁共振光谱图积分得出 a、b 和 c 的相对峰面积分别为 3.36、5.83 和 4.29。所以第二代超支化聚酯的支化度分别为 $DB_{\text{frey}} = 0.54, DB_{\text{frechet}} = 0.57$ 。

2.2.4 GPC 分析

第二代超支化聚酯的 GPC 谱图见图 5, 其 GPC 测定结果见表 4。由图可知, 体系中存在两个峰, 在 21.4 min 处存在少部分小分子, 这是由于通过一步法合成的第二代超支化聚酯无法避免醚化等副反应及部分小分子无法接枝到主干等缺陷, 但是通过该方法合成的第二代超支化聚酯无需提纯处理, 也可满足应用需求。由表可知, M_n 要高于理论分子量, 这是由于反应过程中的醚化等副反应较多使分子质量变大; PDI 为 1.18, 说明实验中得到的第二代超支化聚酯的结构已经达到了比较规整的程度。

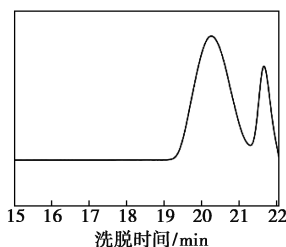


图5 第二代超支化聚酯的 GPC 谱图

表4 第二代超支化聚酯的 GPC 测定结果

实际分子量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_n / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_z / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI	DB_{frechet}
1179	1535	1808	2034	1.18	0.48

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; M_z 为平均分子量; PDI 为分子量分布, $PDI = M_w/M_n$ 。

2.2.5 DSC 和 TG 分析

对于超支化聚酯这种无定形材料, 玻璃化转变温度是描述其热性能的重要参数之一。第二代超支化聚酯的 DSC 曲线图见图 6(a)。由图可知, 第二代超支化聚酯的玻璃化转变温度为 51.2℃。

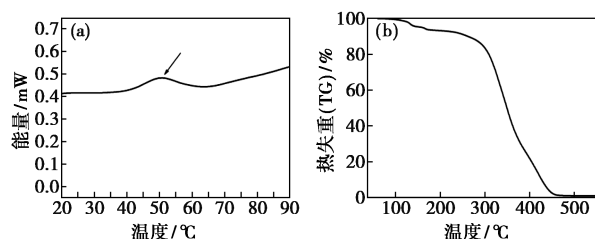


图6 第二代超支化聚酯的 DSC(a) 曲线图和 TG(b) 曲线图

第二代超支化聚酯的 TG 曲线见图 6(b)。由图可知, 实验中合成的第二代超支化聚酯的热稳定性非常好, 在 356℃ 以上才开始分解。

3 结论

(1) 通过 FT-IR 以及 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 可以证明在实验中所合成的产物为第二代超支化聚酯。

(2) 以三羟甲基丙烷为核分子, 2,2-二羟甲基丙酸为单体合成第二代超支化聚酯的最适温度为 145℃, 催化剂对甲苯磺酸的最佳用量为 0.5%。

(3) 实验中合成的第二代超支化聚酯易溶于极性有机溶剂, 微溶或不溶于非极性有机溶剂。

(4) 实验中合成的第二代超支化聚酯的分子量略大于理论分子量, 且其支化度 $DB_{\text{frechet}} = 0.57$ 。

(5) 实验中合成的第二代超支化聚酯的玻璃化转变温度为 51.2℃, 且热稳定性非常好, 热分解温度在 356℃ 以上。

参考文献

- [1] 罗运军, 夏敏, 王兴元. 超支化聚酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 1-213.
- [2] Žagar E, Žigon M, Podzimek S. Characterization of commercial aliphatic hyperbranched polyesters[J]. Polymer, 2006, 47(1): 166-175.
- [3] 童身毅, 王黎. 超支化聚酯在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2007, 37(1): 39-42.
- [4] 俞景珍, 徐又一, 朱利凭, 等. 超支化聚酯低压纳滤膜的制备与表征[J]. 高分子学报, 2009(7): 707-711.
- [5] 胡小萍, 邢晓东. 超支化聚酯的改性及其在牙科修复树脂中的应用[J]. 精细化工, 2005, 32(1): 27-30.
- [6] 陈晓寒, 沈健, 毛春. 抗凝血超支化聚合物制备及其性能研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2013.
- [7] 张海波, 陈玉湘, 赵振东, 等. 超支化聚酯的合成及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 4-6.
- [8] Petterson B. A thermosetting material: SE, 94/04440 [P]. 1994-12-21.
- [9] 王秀霞, 张一烽, 杨慕杰. 超支化聚酯的合成及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [10] 常婕, 杨保平. 超支化聚酯的合成及应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
- [11] 王运利, 肖娟, 朱延安, 等. 大分子二元醇为核单体的超支化聚酯的合成及性能[J]. 涂料工业, 2013, 43(11): 23-28.
- [12] Žagar E, Žigon M. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid-demercuration of structure, solution and bulk properties[J]. Polymer Science, 2011, 36(1): 53-88.
- [13] 王勇, 朱延安, 孔霞, 等. 二元醇为核单体的超支化聚酯的合成与性能[J]. 高等化学工程学报, 2013, 27(3): 482-487.

收稿日期: 2017-01-06

修稿日期: 2018-01-09