



2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸对聚丁二酸丁二醇酯共聚改性及其性能

罗昱嵩^{1,2} 王 瑞^{1*}

¹(中国科学院大连化学物理研究所, 高性能高分子材料研究中心, 大连 116023)

²(中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 以1,4-丁二酸(SA)、1,4-丁二醇(BDO)和2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸二乙酯(BTDC-Et)为原材料,采用熔融缩聚法合成了一系列不同BTDC-Et摩尔分数的聚丁二酸/2,2'-联噻唑(E)-4,4'-二甲酸(B)-丁二醇酯(S)(PBEBS)。通过核磁共振(NMR)、差示扫描量热(DSC)、凝胶透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)以及采用压差法气体渗透等技术手段表征了材料的结构和性能。结果表明,当SA、BDO和BTDC-Et的投料摩尔比为1:2.5:0.1时,PBEBS的数均相对分子质量(M_n)达到 4.1×10^4 ,材料由脆性塑料转变为韧性塑料;同时,与PBS相比,阻隔性能提升了80倍。此外,PBEBS共聚酯的热稳定性随BTDC-Et摩尔分数的增大而升高,分解温度 $T_{d,5\%}$ 由295℃升高至346℃。

关键词 2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸;聚丁二酸丁二醇酯;阻隔性能

中图分类号:O633.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2024)11-1565-07

随着全球对环境保护和污染控制的日益重视,可持续和可生物降解聚合物成为研究热点。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乳酸和聚己内酯等多种可生物降解聚合物已在众多领域得到广泛应用^[1]。其中,PBS具有代表性,为可持续性和环保型材料的发展开辟了新的道路^[2-4]。作为一种完全可生物降解的材料,PBS耐热性和力学性能好,加工性能优异,在替代传统的聚烯烃材料方面潜力巨大,尤其是在包装、农业地膜和一次性用品等领域^[5-7]。

PBS也面临着一些挑战^[8],比如存在脆性大及阻隔性能差等不足^[9-10]。通过共聚可以在PBS分子链中引入特定的功能基团,从而改善机械性能、热性能及气体阻隔性能^[11-12]。Tachibana等^[13]采用丁二烯氧杂双环酸酯、1,4-丁二酸(SA)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,共聚合成了PBS-共聚-丁二烯氧杂双环酸酯型可降解聚酯,显著提高了PBS的韧性,断裂伸长率提升至450%。Zhang等^[14]引入刚性三元环二酸,与SA、BDO和呋喃二甲酸共聚合成四元共聚物,该共聚物显示出了优异的气体阻隔性能,与PBS相比,其CO₂阻隔性能提升150倍。Qi等^[15]以异山梨醇、SA、BDO为原料,合成了三元共聚酯,实现了耐热性能和生物降解性能的协同增强,其降解性能的增强归因于第3种共聚单元破坏了PBS的结晶性能。

本文以生物质来源的丙酮酸乙酯溴代物为原料,采用Hantzsch反应将丙酮酸乙酯溴代物与硫代草酰胺串联环化,制备具有双环结构的2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸二乙酯(BTDC-Et)^[16]。如图1所示,本文采用熔融缩聚法,BTDC-Et与SA、BDO反应合成了一系列不同BTDC-Et摩尔分数的聚丁二酸/2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸-丁二醇酯(PBEBS)。考察了PBEBS的力学、阻隔及热稳定性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JNM-ECZL400S型核磁共振波谱仪(NMR,日本电子株式会社);IR Tracer-100型傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR,日本株式会社岛津制作所);DSC 25型差示扫描量热仪(DSC,美国TA沃特世科技公司);TGA 55型热重分析仪(TGA,美国TA沃特世科技公司);VAC-V2型压差法气体渗透仪(济南蓝光技术有限公司);Empyrean型X射线粉末衍射仪(XRD,荷兰帕纳科有限公司);Agilent 1290-Bruke micro TOF

2024-03-26 收稿;2024-10-23 接受

国家重点研发计划青年科学家项目(No. 2022YFC2105800)资助

*E-mail: wangrui87@dicp.ac.cn

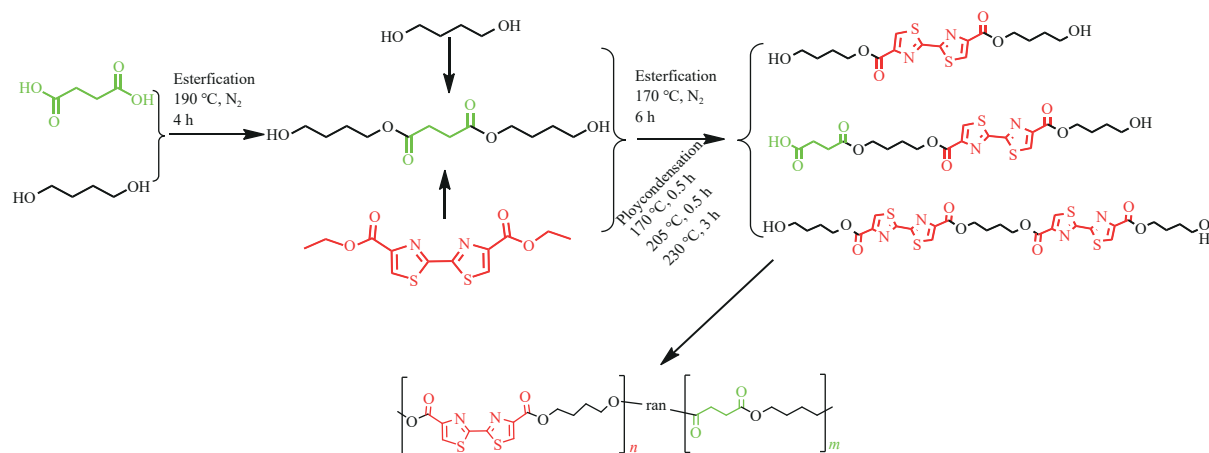


图1 PBEBS的合成路线

Fig. 1 Synthesis of PBEBS

QLL型高分辨质谱仪(美国安捷伦公司),UTM6503型电子万能试验机(美国Instron公司)。

SA(分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;BDO(分析纯)、辛酸亚锡(分析纯)和二丁基氧化锡(98%)购自北京伊诺凯科技有限公司;二硫代草酰胺(98%)购自赛默飞科技有限公司;3-溴丙酮酸乙酯(90%)购自西格玛-奥德里奇贸易有限公司。其他试剂和溶剂均为市售分析纯,直接使用。

1.2 BTDC-Et的制备

将3-溴丙酮酸乙酯(12.00 g, 55 mmol)、二硫代草酰胺(3.35 g, 27 mmol)、无水乙醇(200 mL)加入500 mL圆底烧瓶中,回流8 h,通过薄层色谱法检测直至原料全部转化后终止反应。冷却至室温后,过滤,用水、乙醇和乙酸乙酯依次洗涤滤饼,产物经柱层分离和重结晶($V(\text{氯仿}):V(\text{乙酸乙酯})=4:1$),得到淡棕色固体BTDC-Et(HR-MS $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ $[M+H]$ 计算值: 313.00, 实测值: 313.00; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 8.28(s, 2H), 4.45(q, $J=7.1$ Hz, 4H), 1.42(t, $J=7.1$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3), δ : 161.13, 160.96, 148.30, 129.72, 61.94, 14.46; IR(KBr), σ/cm^{-1} : 3124, 1706, 1195, 1077, 878, 749。

1.3 PBEBS共聚酯的合成

采用两步法合成PBEBS共聚酯,即先预酯化反应,再熔融缩聚,制备了一系列共聚酯,包括 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 、 $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ 和 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ (下角标代表共聚合物中SA和BTDC-Et投料时所占的摩尔比)。以 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 的制备为例:将SA(3.4040 g)、BDO(6.4990 g)、辛酸亚锡(0.0649 g)和二丁基氧化锡(0.0398 g)依次加入10 mL三口烧瓶中,抽真空-充氮气循环置换瓶内气体多次,彻底去除体系中的 H_2O 和 O_2 ,防止氧化和解聚反应。升温至190 °C,酯化聚合4 h。之后冷却反应体系至170 °C,加入BTDC-Et(1.0000 g)和BDO(0.7220 g),继续在170 °C酯化反应6 h,最后在170、205和230 °C分别继续缩聚0.5、0.5和3.5 h,冷却至室温得共聚产物。

2 结果与讨论

2.1 PBEBS共聚酯的结构表征

通过FT-IR表征PBEBS共聚酯分子结构,如图2所示。3105 cm^{-1} 的吸收峰归属于噻唑环上C—H的伸缩振动,1100 cm^{-1} 吸收峰由噻唑环中C—S—C的伸缩振动产生,在886和760 cm^{-1} 处为噻唑环弯曲振动吸收峰。在2800~3000 cm^{-1} 范围内出现的红外吸收峰与PBS中的亚甲基伸缩振动相关,1706 cm^{-1} 吸收峰对应于羰基伸缩振动。综合分析,成功合成了PBEBS共聚物。

图3给出了不同单体比例PBEBS的 $^1\text{H NMR}$ 谱图。 δ 8.27处的s峰对应着噻唑环上质子的化学位移,其峰强度随着BTDC-Et摩尔分数的增加而增大。 δ 2.55处的m峰代表SA的亚甲基质子化学位移。随着SA比例的减小,其峰强度亦有一定程度的减小。 δ 4.00附近的f峰和1.70处的d峰归属于丁二醇单元中的亚甲基质子峰。

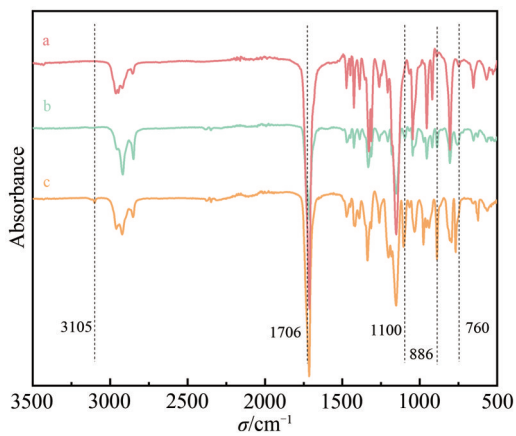


图2 PBS (a)、PB₉₀EBS₁₀ (b)和PB₈₀EBS₂₀ (c)的FT-IR谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PBS (a), PB₉₀EBS₁₀ (b) and PB₈₀EBS₂₀ (c)

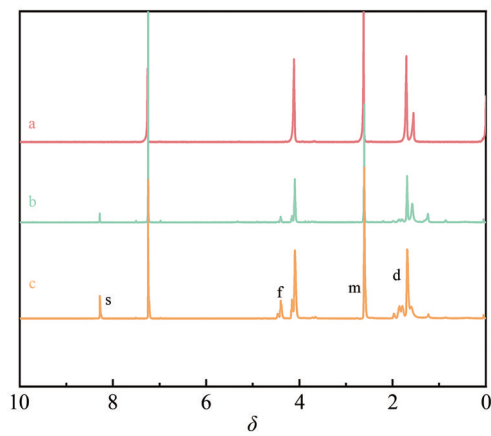


图3 PBS (a)、PB₉₀EBS₁₀ (b)和PB₈₀EBS₂₀ (c)的¹H NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra of PBS (a), PB₉₀BE₁₀ (b) and PB₈₀BE₂₀ (c)

PBEBS为三元共聚聚酯,理论上会出现3种不同的聚合序列,即(BTDC-Et)-BDO-(BTDC-Et)序列(EBE)、SA-BDO-SA序列(SBS)和SA-BDO-(BTDC-Et)序列(SBE)(图4)。这3种聚合序列中,由于BDO基团所处的化学环境的不同,在BDO基团中的一O—CH₂—质子会出现4种不同化学位移峰,在4.48处的a₁峰对应EBE序列,4.41和4.17的a₂和a₃峰对应SBE序列,4.11处的a₄峰对应SBS序列。在聚合过程中,随着BTDC-Et摩尔分数的逐步增加,a₁、a₂和a₃峰强度随之增强。因此,通过这4种化学位移峰的面积比例,参照文献[17-19]中的方法,计算共聚酯中BTDC-Et的摩尔分数(α (BTDC-Et))、SBS平均序列含量(L_{SBS})、EBE平均序列含量(L_{EBE})以及共聚物的无规度(R),结果列于表1,结果表明当BTDC-Et的摩尔分数增加时, L_{SBS} 的数值呈现下降趋势,而 L_{EBE} 则呈现出上升的趋势,而且共聚物中BTDC-Et的摩尔分数与设计理论值相当。此外,实验合成的3种PBEBS共聚酯样品,无规度均接近1,表明该系列共聚物属于无规共聚物。此外,表1中给出PB₉₀EBS₁₀、PB₈₅EBS₁₅和PB₈₀EBS₂₀的数均相对分子质量(M_n),分别为4.1×10⁴、3.3×10⁴和3.0×10⁴。

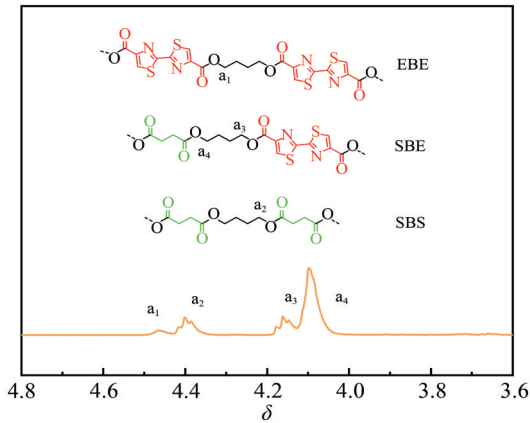


图4 PBEBS共聚酯中的3种聚合序列结构及PB₈₀EBS₂₀ (c)的¹H NMR谱图

Fig. 4 Three polymerization sequences of the ester group in PBEBS and ¹H NMR spectra of PB₈₀EBS₂₀ (c)

表1 PBEBS共聚酯的结构分析

Table 1 Atructure analyse of PBEBS copolyesters

Sample	α (BTDC-Et)/% in feed	α (BTDC-Et)/% in coploymer	R	¹ H NMR			$10^{-4} M_n$
				L_{EBE}	L_{SBS}		
PB ₉₀ EBS ₁₀	10	9.5	1.04	1.08	8.77		4.1
PB ₈₅ EBS ₁₅	15	14.5	1.02	1.16	6.52		3.3
PB ₈₀ EBS ₂₀	20	19	0.99	1.24	5.13		3.0

Note: E denotes BTDC-Et, B denotes BDO, S denotes SA.

2.2 PBEBS共聚酯的热学性能

PB₉₀EBS₁₀、PB₈₅EBS₁₅和PB₈₀EBS₂₀的热学性能如图5A所示。据已有文献^[19]报道,PBS的熔融峰在120℃。当使用摩尔分数10%和15%的BTDC-Et与PBS共聚时,PB₈₅EBS₁₅的熔融峰降低至93.00℃,进一步提高

BTDC-Et 的摩尔分数至 20%, 结晶峰消失, 说明此时 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ 失去结晶性能, 呈现无定形结构。25 °C 附近, 出现 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 和 $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ 样品的冷结晶现象, 说明 BTDC-Et 庞大的空间位阻扰乱了原有聚合物分子链的规整排列。 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 、 $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ 和 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ 共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g), 分别为 -25.4、-21.3 和 -15.7 °C, 表明随着 BTDC-Et 摩尔分数的增加, T_g 逐渐增加。图 5B 展示了 T_g 与 BTDC-Et 摩尔分数之间的关系, 每增加 1% 的 BTDC-Et, T_g 增加 1.1 °C, 这种情况与 BTDC-Et 的刚性结构有关^[11]。通过调整 BTDC-Et 结构单元的比例, 可以生产出满足不同结晶性能的共聚酯材料, 以满足不同的应用需求。

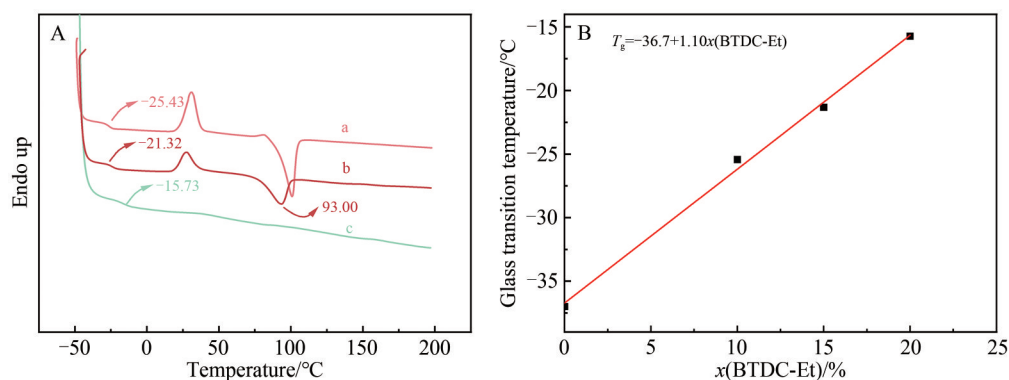


图 5 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ (a)、 $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ (b) 和 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ (c) 共聚酯的 DSC 二次升温曲线 (A) 以 T_g 与 BTDC-Et 摩尔分数的关系 (B)

Fig. 5 DSC second heating curves of $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ (a), $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ (b) and $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ (c) (A) and relationship between mass ratio of BTDC-Et and T_g of PBEBS (B)

进一步对 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 和 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ 开展了 XRD 表征, 如图 6 所示, $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 的 2θ 在 15~25 (°) 范围内出现 2 个尖锐的衍射峰, 表明其呈现具有结晶性能。而 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ 在这个范围内, 衍射峰型趋近于弥散峰形, 表明其相结构趋近于无定形聚酯, 这一结果与 DSC 分析结果吻合。

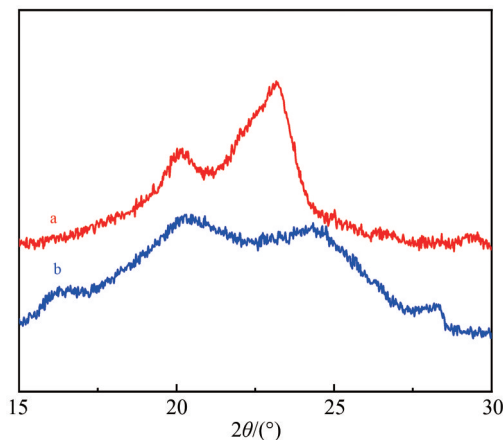


图 6 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ (a) 和 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ (a) and $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ (b)

2.3 PBEBS 共聚酯的热稳定性

通过 TGA 考察了 PBEBS 的热稳定性, 如图 7 所示。 $\text{PB}_{90}\text{EBS}_{10}$ 、 $\text{PB}_{85}\text{EBS}_{15}$ 及 $\text{PB}_{80}\text{EBS}_{20}$ 的初始热解温度 ($T_{d,5\%}$) 分别为 309、326 及 328 °C, 热降解 50% 时的温度 ($T_{d,50\%}$) 分别为 375、379 和 384 °C。在室温~300 °C 温度区间, PBEBS 的热失重主要产生于少量残留的单体和水分子的迅速蒸发; 在 300~450 °C, 热失重主要由酯的热分解所致。3 种聚酯的热稳定性均高于 PBS 已有文献^[19]报道的 295 °C, 而且随着 BTDC-Et 含量的增多, 聚酯的热稳定性增强, 与预期结果一致。

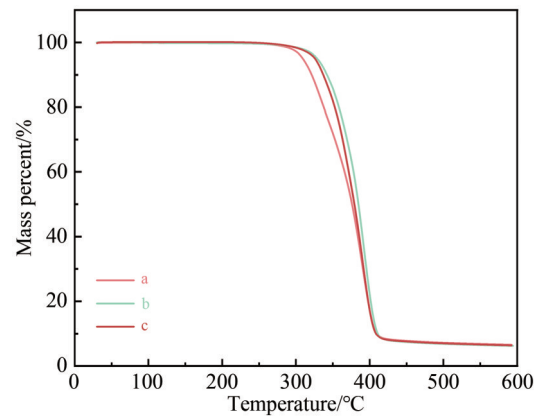


图7 PB₉₀EBS₁₀ (a)、PB₈₅EBS₁₅ (b)和PB₈₀EBS₂₀ (c)的TGA 曲线
Fig. 7 TGA curves of PB₉₀EBS₁₀ (a), PB₈₅EBS₁₅ (b) and PB₈₀EBS₂₀ (c)

2.4 PBEBS 共聚酯的拉伸力学性能

在实际应用时,高分子材料必须具有足够的力学强度,为此,表征了PBEBS的力学性能,结果如图8所示。可见,随着BTDC-Et摩尔分数的增加,其断裂伸长率呈现逐渐上升的趋势,显示出材料由脆性向韧性转变的特性。特别是在添加比例达到20%时,该共聚酯的断裂伸长率显著提升至450%以上,拉伸应力提升到了35 MPa以上,强度和韧性均得到显著提升,这与BTDC-Et刚性单元和共聚酯的非晶结构有关^[12]。

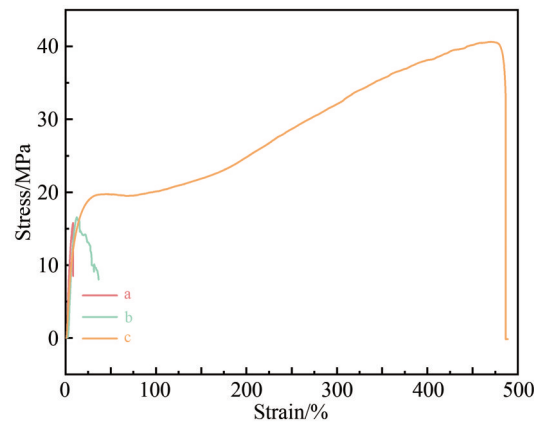


图8 PB₉₀EBS₁₀ (a)、PB₈₅EBS₁₅ (b)和PB₈₀EBS₂₀ (c)的应力-应变曲线
Fig. 8 Stress-strain curves of the PB₉₀EBS₁₀ (a), PB₈₅EBS₁₅ (b) and PB₈₀EBS₂₀ (c)

2.5 PBEBS 共聚酯的CO₂气体阻隔性

包装领域是可降解材料的主要应用之一,作为包装应用时,气体阻隔性能是关键指标之一。在此以CO₂为代表性气体,测试了实验样品的透过系数,相应结果列于表2中。可见,随着在BTDC-Et摩尔分数的增加,材料的阻隔性能显著提高,PB₈₅EBS₁₅相对于PBS透气系数降低了80倍,仅为PET的33%左

表2 PBEBS 共聚酯CO₂气体阻隔性
Table 2 CO₂ gas barrier properties of PBEBS

Sample	CO ₂ gas permeability/(cm ³ ·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	BIFp
PBS ^[20]	3.3×10 ⁻¹⁴	1
PB ₉₀ EBS ₁₀	4.3×10 ⁻¹⁵	7.8
PB ₈₅ EBS ₁₅	4.1×10 ⁻¹⁶	80
PB ₈₀ EBS ₂₀	1.6×10 ⁻¹⁴	2.1
PET	8.6×10 ⁻¹⁵	3.8

右。这种阻隔性的提升主要归功于刚性环结构的引入,有效地减缓了分子链的运动速度,进而降低了气体的透过性,提高了材料的气体阻隔性能。但是当BTDC-Et的摩尔分数从15%增加到20%时,阻隔性能开始降低至PBS的2.1倍,这一原因在于PB₈₀EBS₂₀趋近于无定形聚合物,而PB₈₅EBS₁₅和PB₉₀EBS₁₀有一定的结晶度,结晶使分子链运动受限故而PB₈₅EBS₁₅和PB₉₀EBS₁₀气体阻隔性能好^[20]。

3 结 论

经熔融缩聚成功制备了2,2'-联噻唑-4,4'-二甲酸/聚丁二酸丁二醇酯(PBEBS)三元共聚酯。PBEBS的引入有效提高了材料的耐热性、玻璃化转变温度、力学性能和气体阻隔性能。当BTDC-Et摩尔分数不超过15%时,PBEBS具有结晶性能,但是与PBS相比。当BTDC-Et摩尔分数达到20%时,PBEBS转变为无定形聚合物。BTDC-Et的引入使共聚酯的拉伸强度和断裂伸长率同时得到提高。当BTDC-Et摩尔分数为15%时,CO₂的气体阻隔性能相比PBS增强80倍,进一步增加BTDC摩尔分数时,由于结晶性能下降,阻隔性能反而显著降低。

参 考 文 献

- [1] WANG H, LIU K, CHEN X, et al. Thermal properties and enzymatic degradation of PBS copolyesters containing dl-malic acid units[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129543.
- [2] VYTEJČKOVÁ S, VÁPENKA L, HRADECKÝ J, et al. Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging[J]. *Polym Test*, 2017, 60: 357-364.
- [3] BARLETTA M, AVERSA C, AYYOUB M, et al. Poly(butylene succinate) (PBS): materials, processing, and industrial applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2022, 132: 101579.
- [4] RAJGOND V, MOHITE A, MORE N, et al. Biodegradable polyester-polybutylene succinate (PBS): a review[J]. *Polym Bull*, 2023, 81(7): 5703-5752.
- [5] ANANKAPHONG H, PENTRAKON D, JUNKASEM J. Effect of rubberwood content on biodegradability of poly(butylene succinate) biocomposites[J]. *Int J Polym Sci*, 2015, 2015: 1-9.
- [6] KIM H S, KIM H J, LEE J W, et al. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil[J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(5): 1117-1127.
- [7] WANG J, ZHENG L, LI C, et al. Synthesis and properties of biodegradable poly(ester-co-carbonate) multiblock copolymers comprising of poly(butylene succinate) and poly(butylene carbonate) by chain extension[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(33): 10785-10792.
- [8] YU Y, LIU Y, WEI Z. Trans-2-butene-1,4-diol as an olefinic building block to prepare biobased unsaturated copolyesters with high molecular weight: synthesis, characterization, and physical properties[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(49): 16699-16708.
- [9] GUIDOTTI G, SOCCIO M, GAZZANO M, et al. Biocompatible PBS-based copolymer for soft tissue engineering: introduction of disulfide bonds as winning tool to tune the final properties[J]. *Polym Degrad Stab*, 2020, 182: 109403.
- [10] XU P Y, LIU T Y, HUANG D, et al. Degradation performances of CL-modified PBSCL copolyesters in different environments[J]. *Eur Polym J*, 2022, 174: 111322.
- [11] JIN C, WANG B, LIU L, et al. Biodegradable poly(butylene succinate) copolyesters modified by bioresourced 2,5-tetrahydrofuran dimethanol[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(34): 11203-11214.
- [12] HU H, LIN C, LUAN Q, et al. Synergistic modification of PBT with diglycolic acid and succinic acid: fast crystallization and high strength-toughness copolyesters for environmentally degradable packaging[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(38): 14068-14080.
- [13] TACHIBANA Y, YAMAHATA M, KIMURA S, et al. Synthesis, physical properties, and biodegradability of biobased poly(butylene succinate-co-butylene oxabicyclate)[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(8): 10806-10814.
- [14] ZHANG H, JIANG M, WU Y, et al. Development of completely furfural-based renewable polyesters with controllable properties[J]. *Green Chem*, 2021, 23(6): 2437-2448.
- [15] QI J, WU J, CHEN J, et al. An investigation of the thermal and (bio) degradability of PBS copolyesters based on isosorbide[J]. *Polym Degrad Stab*, 2019, 160: 229-241.
- [16] TESHIMA Y, SAITO M, MIKIE T, et al. Bithiazole dicarboxylate ester: an easily accessible electron-deficient building

- unit for π -conjugated polymers enabling electron transport[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(7): 3489-3497.
- [17] JIANG X, YU Y, GUAN Y, et al. Random and multiblock PBS copolyesters based on a rigid diol derived from naturally occurring camphor: influence of chemical microstructure on thermal and mechanical properties[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(9): 3626-3636.
- [18] CHEN X, CHEN W, ZHU G, et al. Synthesis, ^1H -NMR characterization, and biodegradation behavior of aliphatic-aromatic random copolyester[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(4): 2643-2649.
- [19] WANG Q, LI J, WANG J, et al. Biobased biodegradable copolyesters from 2,5-thiophenedicarboxylic acid: effect of aliphatic diols on barrier properties and degradation[J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(12): 5884-5897.
- [20] SIRACUSA V, LOTTI N, MUNARI A, et al. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: gas barrier properties after stressed treatments[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 119: 35-45.

Copolymerization Modification and Properties of Poly(butylene succinate) by 2,2'-Bithiazole-4,4'-Dicarboxylic Acid

LUO Yu-Song^{1,2}, WANG Rui^{1*}

¹(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, High Performance Polymer Materials Research Center, Dalian 116023, China*)

²(*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract A series of poly(butylene succinate-co-ethylene 2,2'-bithiazole-4,4'-dicarboxylate) (PBEBS) were synthesized by melt polycondensation using 1,4-butanedioic acid (SA), 1,4-butanediol (BDO) and diethyl 2,2'-bithiazole-4,4'-dicarboxylate (BTDC-Et) as raw materials. In order to further understand its structure and properties, nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimeter (DSC), gel permeation chromatography (GPC), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and gas barrier tester were used for detailed characterization. The experimental results showed that when the feed molar ratio of SA:BDO:BTDC-Et was 1:2.5:0.1, the number average molecular mass of PBEBS reached 41000 and the material changed from brittle to ductile plastic. At the same time, compared with polybutylene succinate (PBS), the carbon dioxide gas barrier performance is improved by 80 times. In addition, the thermal stability of PBEBS copolyesters increased with the increase of BTDC-Et feed ratio, and the decomposition temperature $T_{d,5\%}$ increased from 295 to 346 °C.

Keywords Diethyl 2,2'-bithiazole-4,4'-dicarboxylic acid; Polybutylene succinate; Barrier performance

Received 2024-04-12; Accepted 2024-09-02

Supported by the Young Scientist Project of the National Key R&D Program (No. 2022YFC2105800)