

http://pmse.scu.edu.cn

## 支化聚丁二酸丁二醇酯的合成及流变性能

王灿<sup>1</sup>, 张梦茹<sup>1</sup>, 肖汪洋<sup>1,2</sup>, 廖梦蝶<sup>1</sup>, 张须臻<sup>1</sup>, 王秀华<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:** 为了调控聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的流动性和结晶性能, 文中选取丙三醇、季戊四醇为支化剂, 采用酯化-缩聚法合成了一系列不同支化剂及添加量的支化PBS。利用红外光谱、核磁共振、差示扫描量热分析(DSC)、凝胶渗透色谱(GPC)、偏光显微镜(POM)和毛细管流变仪等, 考察了支化剂种类和添加量对聚合物结构、相对分子质量、热性能、结晶性和流变性能的影响。DSC和GPC分析结果表明, 在相同出料功率下合成的支化PBS的相对分子质量均大于线型PBS, 但熔点几乎不变, 约为114 °C; POM结果表明, 支化剂的加入降低了PBS的结晶度及晶粒尺寸; 熔融指数速率仪及毛细管流变仪结果表明, 支化PBS的特性黏度均低于线型PBS, 而支化PBS的熔融指数均高于线型PBS, 且随支化剂量的增加而增大; 支化PBS的熔体强度较线型PBS有较大幅度的提高, 熔体强度分别提高了135.3%(0.3% 丙三醇)和205.9%(0.2% 季戊四醇)。研究结果为支化脂肪族聚酯的开发和在纤维领域的应用奠定了基础。

**关键词:** 支化聚丁二酸丁二醇酯; 支化剂; 流变性能; 熔体强度

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)12-0010-09

高分子材料以其卓越的性能被广泛应用于多个领域, 成为人类生活和社会进步的基石, 在给人们带来便利的同时, 也带来了严重的环境污染问题<sup>[1]</sup>。因此, 可生物降解高分子的开发和利用越来越受到关注。可生物降解高分子包括聚乳酸(PLA)、聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己内酯(PCL)、聚碳酸亚丙酯(PPC)等<sup>[2]</sup>。其中聚丁二酸丁二醇酯(PBS)凭借优良的力学性能、热稳定性而备受关注, 在包装和薄膜等领域具有广阔的应用前景<sup>[3,4]</sup>。但由于其脂肪族结构, 导致分子间作用力小、熔体强度低, 且因PBS链段的规整性和柔顺性, 导致结晶度高, 加工性能较差, 因此近年来国内外几乎没有其在纤维领域的应用报道<sup>[5,6]</sup>。一般来说, 可以通过增加相对分子质量来提高聚合物的熔体强度, 但提高相对分子质量的同时会出现熔体黏度偏高、流动性变差等问题。

如何开发相对分子质量较大、熔体流动性能好、

熔体强度较高的PBS, 并调控其结晶性能, 实现良好的纺丝和后加工性, 是突破其在纤维领域应用的关键点和难点。Zhao等<sup>[7]</sup>通过扩链方法合成了PBS, 并表明与纯PBS相比, 其特性黏度和相对分子质量有所提高。然而, 在扩链过程中, 随着相对分子质量的提高, 熔体黏度增大, 流动性变差。王瑞冬等<sup>[8]</sup>研究了PBS及其共聚酯聚(丁二酸丁二酯-丁二酸丙二酯)的组成和物理性能, 但没有报道共聚物的力学性能和流变行为。除此之外, 在PBS中引入支链是改善其性能的另一条途径, Vandesteene等<sup>[9]</sup>用三羟甲基丙烷(TMP)、苹果酸和均苯三酸等几种支化剂合成了一系列支化PBS, 支化剂的加入破坏了链的规整性, 并阻碍了PBS的结晶, 同时支化聚合物比线型聚合物具有更高的熔体强度和相对分子质量, 但是改性后的支化聚物流动性较差。

为此, 本文分别以三官能度的丙三醇(GL)和四官能度的季戊四醇(PER)为支化剂, 采用酯化-缩聚

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0227

收稿日期: 2023-12-14

基金项目: 浙江省现代纺织技术创新中心科研专项资金(CXZX2023019HD)

通讯联系人: 王秀华, 主要从事功能纤维材料的合成与加工研究, E-mail: wxiuhua@126.com

工艺制备一系列支化PBS,研究了支化剂种类和添加量对聚合物相对分子质量、热性能、流变性能、熔体强度及结晶行为的影响。通过全面、系统的评价,以期摸索出流动性能优良、熔体强度高、结晶性能可控的改性方法,为支化脂肪族聚酯的开发和应用提供实验数据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

1,4-丁二醇(1,4-BDO)、1,4-丁二酸(1,4-SA)、磷酸三苯酯(TPP)、苯酚、四氯乙烷:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;丙三醇:分析纯,上海阿拉丁化学试剂有限公司;季戊四醇:分析纯,永华凌峰化学试剂有限公司;钛酸正四丁酯(TBT):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 样品制备

采用酯化-缩聚法,在3 L的高压反应釜中进行聚合反应。首先在聚合釜中加入计量且摩尔比1:1.2的SA和BDO(合成支化PBS时,同时加入支化剂GL或PER),在150~165 °C,进行约2 h酯化反应。

Tab. 1 Moles of monomers and basic parameters

Samples	$n(\text{SA})/n(\text{BDO})$	Branching agent $\times 10^6$
PBS		
0.1%GL		1000
0.2%GL		2000
0.3%GL	1:1.2	3000
0.05%PER		500
0.1%PER		1000
0.2%PER		2000

酯化结束后,补加催化剂TBT(摩尔分数1.5%) and 稳定剂TPP(0.4%),进行缩聚反应,保持在240 °C左右,当反应釜搅拌器的功率达到设定值时停止反应。关闭搅拌,通过充氮气将产物挤出到冷水中,然后将产物切粒。样品的配方见Tab.1,加入的支化剂、催化剂、稳定剂含量为相对于SA的摩尔分数。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:**采用美国热电公司Nicolrt5700型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),在衰减全反射(ATR)模式下进行,扫描频率范围为

400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.3.2 核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )分析:**采用瑞士BRUKER公司AVANCE-400MHz型核磁共振波谱仪,以氘代三氟乙酸( $\text{CF}_3\text{COOD}$ )为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

**1.3.3 特性黏度测定:**按照国标GB/T 14190-2008进行样品的特性黏度测试。其中苯酚和四氯乙烷的质量比1:1,样品质量为0.100 g,采用0.80 mm乌氏黏度计。

**1.3.4 凝胶渗透色谱分析:**采用美国Waters公司PL-GPC50凝胶渗透色谱仪(GPC)。使用7.5 $\times$ 300 mm色谱柱、示差折光检测器;测试温度为40 °C;以六氟异丙醇为溶剂,溶剂流速为1.0 mL/min。

**1.3.5 差示扫描量热分析:**采用瑞士Mettler-Toledo公司的DSC1差示扫描量热仪(DSC),升温降温速度为10 °C/min,氮气流速为50 mL/min,在150 °C恒温3 min以消除热历史;结晶度 $X_c=\Delta H_m/\Delta H_m^0$ ,式中: $\Delta H_m$ ——改性PBS的熔融吸热焓; $\Delta H_m^0$ ——纯PBS百分百结晶时的熔融吸热焓,110 J/g。

**1.3.6 偏光显微镜分析:**采用英国Linkam公司的THMS-600热台偏光显微镜(POM)。以100 °C/min的升温速率将温度升到150 °C,保温5 min使样品完全熔融,然后以80 °C/min的速率快速冷却到设定温度。随后分别在2 min和5 min进行拍照,观察等温结晶过程中晶体形态和生长过程。

**1.3.7 熔融指数速率仪分析:**根据国标GBT 3682.1-2018塑料热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定方法进行测定。试验温度为190 °C,负荷为2.16 kg。

### 1.3.8 毛细管流变分析

(1)流变性能分析:采用毛细管流变仪(Rosand RH7 Capillary Rheometer,德国NETZSCH)的剪切模块测试制备样品的毛细流变。将干燥过的试样在毛细管流变仪中进行剪切流变测试,测试温度为190 °C,剪切速率为500~8000  $\text{s}^{-1}$ ,口模直径为0.5和1.0 mm。

(2)熔体强度测定:采用毛细管流变仪的Haul-off(熔体强度)模块测试样品的熔体强度。设置熔体腔温度为190 °C,Haul-off专用毛细管孔直径为2 mm,牵伸距离为500 mm,测试过程活塞速度为

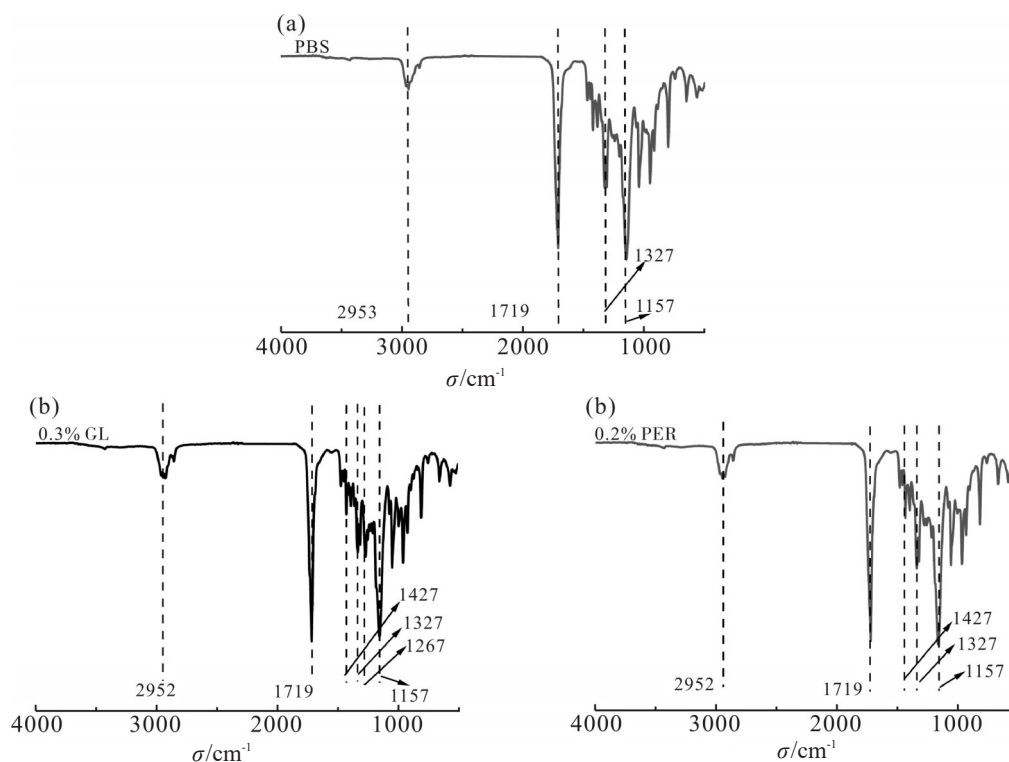


Fig. 1 Infrared spectra of (a) PBS, (b) GL modified PBS and (c) PER modified PBS

Tab. 2 Intrinsic viscosity and molecular weight distribution of samples

Samples	$[\eta](\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
PBS	1.59	4.1	7.4	1.81
0.1%GL	1.49	4.5	8.0	1.79
0.2%GL	1.45	5.3	9.3	1.75
0.3%GL	1.44	5.9	10.3	1.73
0.05%PER	1.48	4.8	8.5	1.76
0.1%PER	1.43	5.6	9.8	1.74
0.2%PER	1.40	6.3	10.9	1.73

5 mm/min, 牵引速度范围为10~300 m/min, 扫描时间为5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学结构

红外分析结果如 Fig.1 所示。在  $2952 \text{ cm}^{-1}$  附近是  $-\text{CH}_2-$  基团的伸缩振动,  $1719 \text{ cm}^{-1}$  附近的尖锐峰是酯基团中羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 伸缩的特征,  $1327 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰代表  $-\text{CH}_2-$  基团的弯曲伸缩振动峰。在  $1157 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰代表酯链结中的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动。

对比 Fig.1(a) 的 PBS 红外谱图, Fig.1(b) 在  $1427.16 \text{ cm}^{-1}$  和  $1267.03 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新特征峰, 分别对应丙三醇链节亚甲基上氢和羟基上氢的伸缩振动峰, 说明改性 PBS 中引入了丙三醇改性剂; Fig.1(c) 在  $1427.16 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新特征峰, 是季戊四醇链节亚甲基上氢的伸缩振动峰, 说明改性 PBS 中引入了季戊四醇改性剂。

为了进一步探究样品的化学结构, 对样品进行了  $^1\text{H-NMR}$  分析, 样品的结构示意图以及谱图上各峰归属见 Fig.2。Fig.2(a) 中主要有 3 个吸收峰, 其中  $\delta$

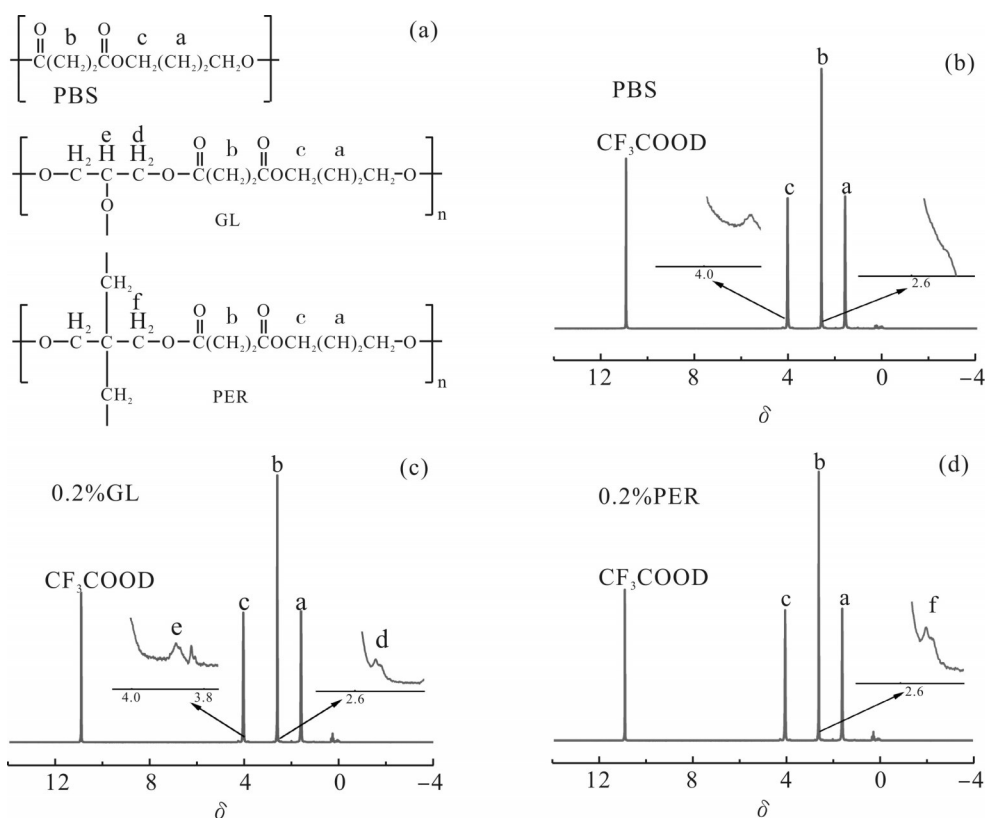


Fig. 2 (a) Chemical structure of the sample;  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (b) PBS, (c) GL modified PBS and (d) PER modified PBS

1.63 处的 a 峰对应于丁二醇单元的中间 2 个亚甲基的氢质子,  $\delta 2.64$  处的 b 峰对应于丁二酸单元中亚甲基的氢质子,  $\delta 3.98$  处的 c 峰对应于丁二醇单元中与酯键相邻的亚甲基的氢质子。

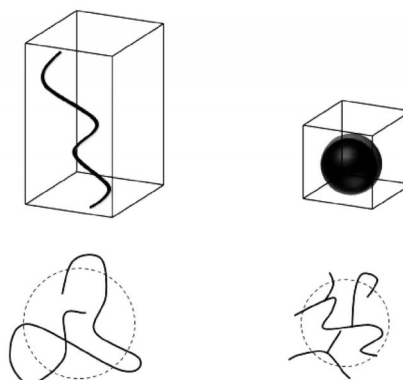
对比 Fig.2(a) 的核磁谱图, Fig.2(b) 和 Fig.2 (c) 支化样品中显现新的化学位移, 其中  $\delta 3.77$  及  $2.5$  处的 e 峰和 d 峰为丙三醇氢原子的特征峰;  $\delta 2.36$  处的 f 峰为季戊四醇氢原子的特征峰, 结合红外光谱可以判断, 合成得到的产物为线型 PBS 以及支化 PBS。

## 2.2 特性黏度及相对分子质量

由 Tab.2 可以得出, 随着支化剂的加入以及添加量的增多, 在同样出料功率下, 样品的特性黏度逐渐减小, 这是因为线型分子与支化分子具有不同的拓扑结构(如 Fig.3 所示)。线型聚合物与支化聚合物相比, 分子尺寸存在差异, 支化聚合物具有更小的流体力学半径, 更高的分子密度, 因此具有更小的特性黏度。

在 PBS 中加入相同含量的不同支化剂, 对其特

性黏度的影响略有差异, 四官能度的 PER 比三官能度的 GL 具有更小的流体力学半径( $R_h$ ), 因此具有更小的特性黏度。



Linear molecular chain Branched molecular chains

Fig. 3 Structural dimensions of linear and branched molecules

从 Tab.2 中还可发现, 随着支化剂添加量的增多, 样品的相对分子质量逐渐增大, 这是因为支链的存在破坏了聚合物链的线型结构, 增加聚合物链的分支, 从而增加聚合物的相对分子质量。且支化剂

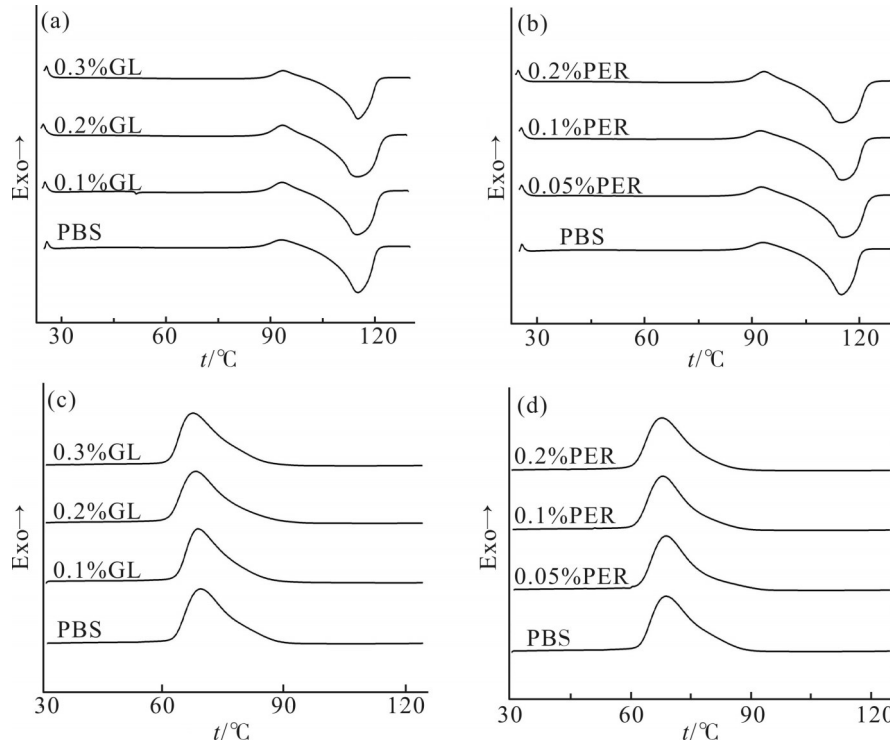


Fig. 4 DSC curves of samples: (a) and (b) second heating scans; (c) and (d) cooling scans

Tab. 3 Thermal parameters of the samples

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{mc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{mc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBS	114.3	88.4	67.3	67.3	56.1	5.2	56.4
0.1%GL	114.2	89.1	66.7	64.9	55.7	5.1	54.3
0.2%GL	114.1	89.2	66.1	62.3	54.8	5.1	52.1
0.3%GL	113.9	89.2	65.2	60.9	54.1	5.0	50.7
0.05%PER	114.2	89.1	66.4	64.1	55.1	5.1	53.7
0.1%PER	114.1	89.3	65.4	61.7	54.4	5.1	51.5
0.2%PER	114.1	89.4	64.8	58.1	53.9	5.0	48.2

$T_m$  represents the melting point;  $T_c$  represents the cold crystallization temperature;  $T_{mc}$  represents the hot crystallization temperature;  $\Delta H_m$  represents the enthalpy of melting;  $\Delta H_c$  represents the enthalpy of thermal crystallization;  $\Delta H_{mc}$  represents cold crystallization enthalpy;  $X_c$  represents crystallinity

的加入,使得样品的分子量分散系数(PDI)呈现出减小的趋势,较小的PDI值有利于材料加工性能的提高<sup>[10]</sup>。分子量分布较窄,聚合物链中低聚物含量相对减少,可以有效减少加工过程中低聚物的析出。

### 2.3 热性能

Fig.4是DSC第2次升温 and 降温曲线,相应的DSC分析数据列于Tab.3中。从Fig.4可见,所有样品都表现出相似的熔融和结晶行为,在89℃附近有1个小的冷结晶峰,115℃附近有1个熔融峰,67℃

附近有1个热结晶峰。

Tab.3数据显示,随着支化剂含量的增加,支化PBS的熔点( $T_m$ )几乎不变,约为114℃,同时随着支化剂含量的增加,支化PBS的冷结晶温度( $T_c$ )略有上升、热结晶温度( $T_{mc}$ )略有下降、结晶度( $X_c$ )有较明显的下降趋势,如0.3%GL和0.2%PER样品的结晶度分别为50.78%和48.25%,相比纯PBS的结晶度分别下降了10%和14.5%,表明支化改性的PBS结晶性能有一定的下降。这是由于支化PBS中支链的存

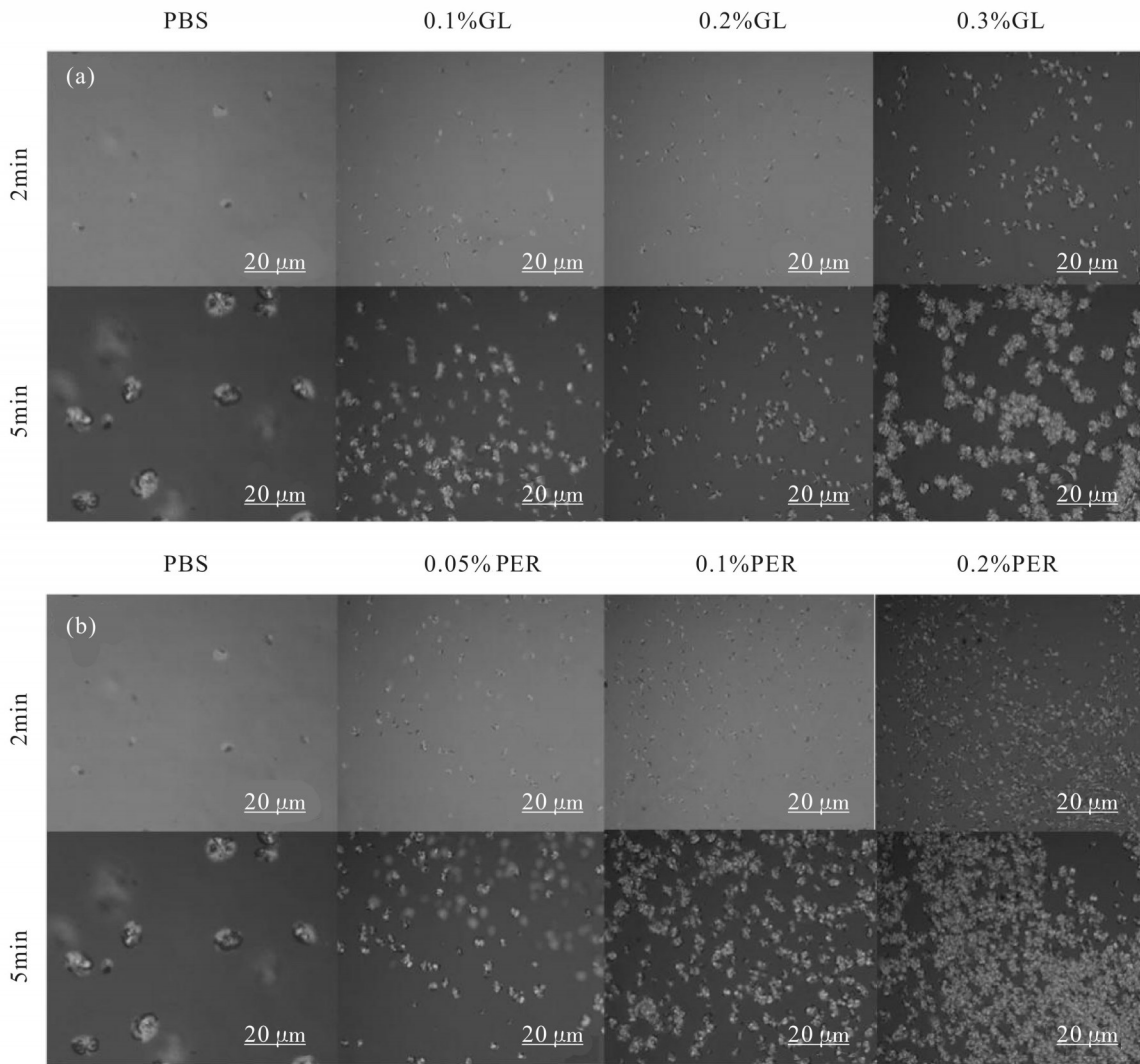


Fig. 5 POM photos of the crystal structure of (a)PBSG and (b)PBSP

在,破坏了PBS结构的规整性,阻碍了晶体的生长,使得支化样品的结晶能力和结晶度降低<sup>[11]</sup>。

2.4 晶体形貌

Fig.5为样品在100 °C等温结晶2 min和5 min时的晶体形态。Fig.5(a)和Fig.5 (b)显示出清晰的十字消光图像,说明样品能够形成完善的球晶。

然而,改性后的支化样品与PBS的结晶形貌存在明显差异。随着支化单体含量的增加,改性样品的球晶尺寸逐渐减小,数量增多,最终形成模糊而密集分布的亮点。这说明改性单体的引入扰乱了PBS链的规整性,从而导致结晶的完善程度下降;同时支化结构的存在,有利于晶核的形成,晶体生成速率加快,球晶尺寸减小。较小的球晶尺寸有利于提高材

料的拉伸性和韧性。

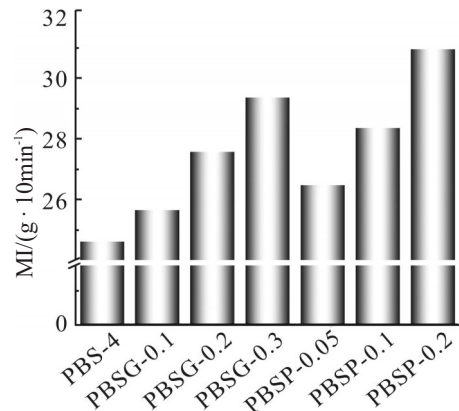


Fig. 6 Melting index of sample

2.5 流动性能

2.5.1 熔融指数: Fig.6为样品在190 °C的熔融指数

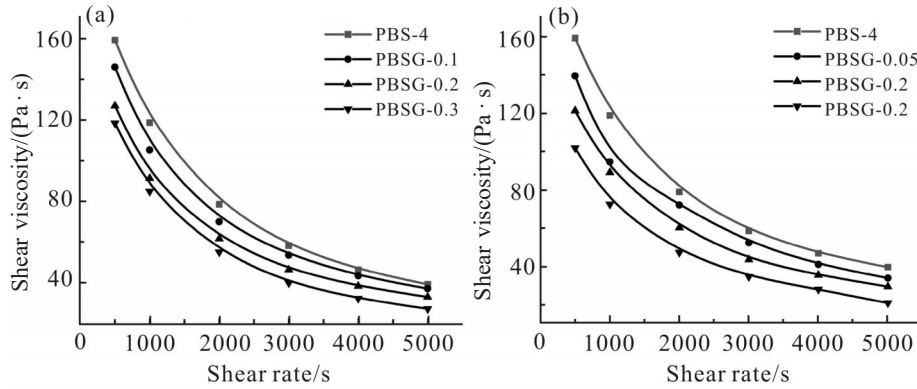


Fig. 7 Capillary rheological curves of (a) PBSG and (b) PBSP

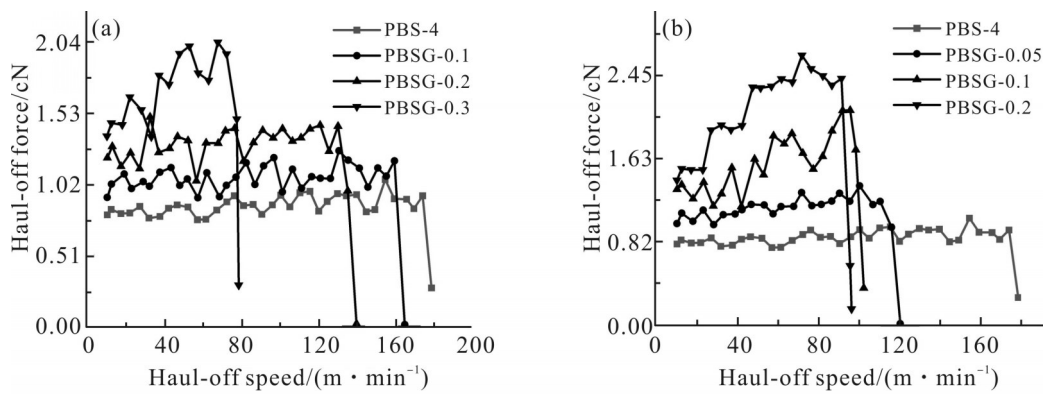


Fig. 8 Sample melt strength curves: (a) PBSG; (b) PBSP

(MI)柱状图。从Fig.6中可以看出,加入支化剂改性的PBS熔融指数比线型PBS的大,即流动性更好。这是因为支化剂的引入导致PBS分子链的支化,相对于线型PBS,支化PBS的分子链更加短小且分支较多。这种分支结构具有较短的分支分子链,使得整体分子链间距变大。因此支化PBS的分子链在熔融状态下更容易相互滑动和移动,增加了分子链在熔融状态下的流动性。

**2.5.2 毛细管流变:** Fig.7为样品的剪切速率与剪切黏度的关系曲线。由Fig.7可知,线型和支化PBS熔体的剪切黏度都随着剪切速率的上升而呈现下降趋势,说明样品熔体均为假塑性非牛顿流体<sup>[12]</sup>。这主要是由于样品熔体的大分子链之间相互缠结形成瞬变缠结点,这些瞬变缠结点形成空间网络结构。当剪切速率增大时,这些缠结点在剪切作用的影响下解缠结,缠结点浓度下降破坏了空间网络结构,分子间作用力下降,分子链更易运动导致剪切黏度下降。

在同样的剪切速率下,支化PBS比线型PBS的剪切黏度更低,即流动性更好,这和熔融指数结果一

致。由此可见,PBS在支化改性后,熔体流动类型并未发生改变,适当提高剪切速率,能够提升熔体流动性能,有利于纺丝加工<sup>[13]</sup>。

## 2.6 熔体强度

Fig.8为样品的熔体强度与牵伸速度的关系曲线。由Fig.8可见,纯PBS的熔体强度较低,仅有0.867 cN,随着支化剂含量的增加,PBS-GL/PBS-PER共聚物样品的熔体强度逐渐提高,其中0.3% GL和0.2% PER共聚物样品的熔体强度分别为2.04 cN和2.652 cN,对比纯PBS,分别提高了135.3%和205.9%。这是因为支化PBS具有分支结构,这些分支结构使得样品分子链缠结程度增大,从而增强了熔体的强度<sup>[14]</sup>。然而,支化共聚物样品的牵伸速度比线型PBS的有所降低,这是由于与线型PBS相比,支化PBS在拉伸过程中更易产生应力硬化现象使得拉伸速率减小,从而导致支化聚合物在较低的牵伸速度下被拉断。从熔体强度与牵伸速度的变化趋势,可以推测,同样的纺丝条件下,支化改性的PBS能得到高强低伸的初生纤维,有利于后道牵伸加工。

### 3 结论

通过酯化-缩聚法制备了一系列支化PBS,引入支链降低材料的结晶度并提高其熔体强度及流动性,为支化脂肪族聚酯的开发和应用提供实验数据。红外光谱和核磁共振证明该共聚物为预期产物;DSC分析表明,随着支化剂添加量的增加,支化PBS的熔点( $T_m$ )略有降低;POM图表明,随着支化单体的加入以及添加量的增加,样品的球晶尺寸逐渐减小,数量增多;熔融指数和毛细流变测试结果表明,支化PBS熔体流动性变好,且熔体强度相对于线型PBS分别提高了135.3%和205.9%。综上,支化PBS表现出良好的热性能及流动性能,是具有工业推广价值的一类生物可降解高分子聚合物。

#### 参考文献:

- [1] Chae X, An Y J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 387-395.
- [2] 吕学东, 罗发亮, 林海涛, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的合成工艺及气体阻隔性最新进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2546-2554.  
Lü X D, Luo F L, Lin H T, *et al.* Recent progress of synthesis technology and gas barrier research of poly (butylene succinate) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(5): 2546-2554.
- [3] Qu D Z, Wang L P, Sun S, *et al.* Properties of poly (butylene-co-isosorbide succinate) after blown film extrusion[J]. *Green Materials*, 2020, 8: 68-78.
- [4] Puppi D, Chiellini F, Piras A, *et al.* Polymeric materials for bone and cartilage repair[J]. *Polymer*, 2010, 35: 403- 440.
- [5] 熊屿吾, 王景昌, 陈聪, 等. 脂肪族聚酯聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的研究进展[J]. *化工设计与通讯*, 2020, 46(3): 178-179.  
Xiong Y W, Wang J C, Cheng C, *et al.* Research progress of aliphatic polyester polybutylene succinate and its copolymers[J]. *Chemical Design and Communication*, 2020, 46(3): 178-179.
- [6] Thakur S, Chaudhary J, Singh P, *et al.* Synthesis of bio-based monomers and polymers using microbes for a sustainable bio-economy[J]. *Bioresource Technology(Part A)*, 2022, 344: 126-156.
- [7] Zhao C, He X, Zou G, *et al.* Biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene dimerized fatty acid)s: synthesis, crystallization, mechanical properties, and rheology[J]. *Polymer Science Series B*, 2016, 58: 183-193.
- [8] 王瑞冬, 徐军, 郭宝华. 聚(丁二酸-1,2-丙二酯)(PPSu)对聚(丁二酸丁二酯-共聚-己二酸丁二酯)(PBSA)的物理改性的研究[J]. *现代化工*, 2012, 32(8): 37-41.  
Wang R D, Xu J, Guo B H. Study on the physical modification of poly (butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) by poly (1, 2-propylene succinate) (PPSu) [J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, 32(8): 37-41.
- [9] Vandesteene M, Jacquelin N, Saint-loup R, *et al.* Synthesis of branched poly (butylene succinate): structure properties relationship[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34: 83-88.
- [10] Perron P J, Lederman P B. The effect of molecular weight distribution on polyethylene film properties[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1972, 12: 340-345.
- [11] 田小艳, 张敏, 王蕾. PBS不同化学结构共聚物的性能[J]. *塑料*, 2009, 38(5): 27-30.  
Tian X Y, Zhang M, Wang L. Properties of PBS copolymers with different chemical structures[J]. *Polymer*, 2009, 38(5): 27-30.
- [12] Yu L, Hu Q, Li T. Ultrahigh flowability and excellent mechanical performance of glass fiber/PA6 composites prepared by hyperbranched polymers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, 308: 12-28.
- [13] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 66-70.
- [14] Yamada T, Kida T, Yamaguchi M. Effect of thermal history on the structure and mechanical properties of a thermoplastic polyester elastomer[J]. *Polymer*, 2022, 238: 124-126.



## Synthesis and Rheological Properties of Branched Poly(butylene succinate)

Can Wang<sup>1</sup>, Mengru Zhang<sup>1</sup>, Wangyang Xiao<sup>1,2</sup>, Mengdie Liao<sup>1</sup>, Xuzhen Zhang<sup>1</sup>, Xiuhua Wang<sup>1</sup>  
(1. *National Engineering Lab of Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhengjiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*; 2. *Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China*)

**ABSTRACT:** To modify the fluidity and crystallization properties of poly(butylene succinate) (PBS), glycerol and pentaerythritol were selected as branching agent. A range of PBS polyesters with varying types and amounts of branching agents were synthesized by direct esterification-polycondensation method. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, GPC, and capillary rheology test were employed to investigate the impact of the type and quantity of branching agent on the structure, molecular weight, thermal properties, rheological properties, and crystallization properties of the materials. The results show that the relative molecular weight of branched PBS is higher than that of linear PBS, but the melting point is almost constant, about 114 °C. POM results show that the addition of branching agent decreases the crystallinity and grain size of PBS. The results of melt index rate and capillary rheometer show that the intrinsic viscosity of branched PBS is lower than that of linear PBS, while the melt index of branched PBS is higher than linear PBS, and it increases with the increase of branched dose. Compared with linear PBS, the melt strength of branched PBS is increased by 135.3% (0.3% glycerol) and 205.9% (0.2% pentaerythritol), respectively. The results of this study can lay a foundation for the development of branched aliphatic polyester and its application in the field of fiber.

**Keywords:** branched poly(butanediol succinate); branching agent; rheological property; melt strength