

Branching Effect on Butylene Succinate and Ethylene Terephthalate Copolyesters: Synthesis and Properties

Rezvene Nayeb Abbasi and Mehdi Rafizadeh*

Dept. of Polymer Eng. & Color Tech., Amirkabir University of Technology,
Postal code 1591634311, Tehran, I. R. IRAN

Abstract

Research subject: In the present study, a number of linear and long-chain branched copolyesters, poly (butylene succinate-co-ethylene terephthalate) (PBSET), were synthesized. Hence, effect of branching agent introduction was studied. Such a copolyesters, mostly aliphatic polyesters, may be applied in biomaterial fields. Adding aromatic section and branching agent have great effects on properties.

Research approach: All polyesters were synthesized via a two-step method: esterification and polycondensation. All samples were produced in a laboratory scale set-up. First, prepolymers of two monomers were produced, separately. Then, required amount of each prepolymer were poured in the reactor and catalyst and thermal stabilizer were added and polycondensation reaction was performed. Pentaerythritol (PER) and trimellitic anhydride (TMA) were used as branching agents during synthesis. Microstructure of the copolyesters were characterized by ATR-FTIR and ^{13}C NMR. Crystallinity, using XRD, and mechanical properties were studied, too. Even small amount of branching agent has a great effect on properties. 0.4 mol% of PER and 0.4 and 0.6 mol% of TMA were incorporated.

Main results: Intrinsic viscosities of samples indicate that high molecular weight, about 38000 g/mol, were reached. ATR-FTIR spectra proves polyester synthesis. ^{13}C NMR spectra shows incorporation of branching agent in polyester chain. Based on the XRD spectra, branching has no effect on the crystal type and type of crystal was unchanged. However, Crystallinity is decreased with branching. Mechanical properties are under serious effect of branching agent addition. It was observed that elongation at break and tensile strength were increased up to 400% and 200%, respectively. Hence, these branched copolyesters were synthesized and structure, crystallinity and mechanical properties were studied.

key words

Long chain branching
butylene succinate
ethylene terephthalate
copolyester
structure

*To whom correspondence should be addressed:
mehdi@aut.ac.ir

اثر شاخه‌ای شدن کوپلی‌استر بوتیلن سوکسینات و اتیلن ترفتالات: سنتز و خواص

رضوانه نائیب‌عباسی و مهدی رفیع‌زاده

دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، نمونه‌های کوپلی‌استرهای خطی و شاخه‌ای پلی‌بوتیلن سوکسینات - اتیلن ترفتالات (PBSET) تهیه گردیدند. اثر شاخه‌ای شدن بر ساختار و خواص کوپلی‌استر مطالعه شد. چنین کوپلی‌استرهایی، که بخش عمده آنها پلی‌استر آلیفاتیک است، دارای کاربردهای زیستی می‌باشند. افزودن بخش آروماتیکی و همچنین شاخه‌ای شدن تاثیر مهمی بر خواص دارد.

روش تحقیق: کلیه کوپلی‌استرها با روش دو مرحله‌ای استری شدن و تراکمی شدن تهیه شدند. نمونه‌ها در یک تجهیز آزمایشگاهی سنتز شدند. ابتداء در مرحله استری شدن، دو نوع پیش‌پلیمر بطور مجزا تولید گردیدند. سپس در مرحله تراکمی شدن به مقدار لازم پیش‌پلیمرها در راکتور ریخته شده و پس از افزودن کاتالیست و پایدارکننده گرمایی، واکنش انجام شد. پنتا‌تری‌تول (PER) و تری‌ملیتیک انیدرید (TMA) بعنوان عوامل شاخه‌ای استفاده شدند. ساختار با استفاده از ATR-FTIR و ^{13}C NMR، بلورینگی با XRD و خواص مکانیکی مطالعه شدند. مشاهده گردید که حتی مقدار کم عامل شاخه‌ای، خواص را تغییر می‌دهد. در این تحقیق، ۰,۴ درصد مولی از PER و ۰,۴ و ۰,۶ درصد مولی از TMA استفاده شدند.

نتایج اصلی: اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی نشانگر آن است که جرم مولکولی بالا، حدود 38000 g/mol حاصل شده است. بررسی طیف‌های ATR-FTIR نشانگر سنتز پلی‌استر است. در طیف‌های ^{13}C NMR می‌توان کربن‌های مولکول‌های عامل شاخه‌ای را نیز مشاهده نمود. لذا، طیف‌های ^{13}C NMR بیانگر حضور عامل شاخه‌ای در ساختار پلیمر است. مبتنی بر نتایج XRD، شاخه‌اشدن تاثیر جدی بر نوع بلورینگی نداشته اما مقدار بلورینگی کاهش یافته است. افزودن عامل شاخه‌ای تغییر بسیاری در منحنی تنش-کرنش ایجاد نمود. مشاهده گردید که افزایش طول در شکست و تنش در شکست افزایش چشمگیری داشته و بترتیب تا ۴۰٪ و ۲۰٪ افزایش نشان می‌دهند. بدین ترتیب، کوپلی‌استر شاخه‌ای با عامل‌های TMA و PER تهیه شده و ضمن مطالعه ساختار و بلورینگی، خواص مکانیکی نیز ارائه گردید.

کلمات کلیدی

شاخه‌ای شدن

بوتیلن سوکسینات

اتیلن ترفتالات

کوپلی‌استر

ساختار

*مسئول مکاتبات:

mehdi@aut.ac.ir

مقدمه

۹. روش معمول تهیه پلی‌استر شاخه‌ای (LCB)، افزودن عامل شاخه‌ای، دارای چند گروه عاملی، در حین فرآیند تهیه است. عوامل شاخه‌ای بسیاری در تحقیقات پیشین استفاده شده است، برخی از آنها عبارتند از: الکل‌ها [۱۰]، اپوکسی‌ها [۹، ۱۴ و ۱۵]، انیدریدها [۱۳ و ۱۴]، تری‌متیلول پروپان [۱۷]، گلیسرول [۱۸]، تری‌مزیک اسید [۱۹ و ۲۰]، تری‌متیل ۱،۳،۵ بنزن تری‌کربوکسیلات [۲۱]، گلیسرول پروپوکسیلات [۱۲]، تری‌متیلول پروپان تری‌اکریلات [۲۲].

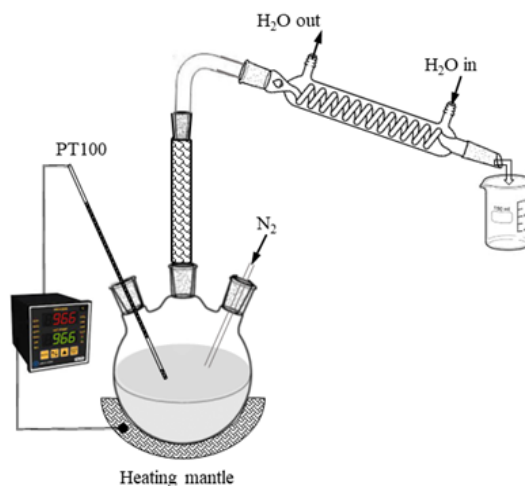
مبتنی بر مطالعات کتابخانه‌ای فوق، تحقیقات در زمینه تهیه پلی‌استرهای شاخه‌ای به منظور تهیه اطلاعات بیشتر مورد نیاز است. در این تحقیق کوپلی‌استر بوتیلن سوکسینات - اتیلن ترفتالات شاخه‌ای (LCB-) (PBSET) تهیه شده است. بدین منظور از یک روش دو مرحله‌ای استری شدن مستقیم و تراکمی شدن استفاده شده است. بعنوان عامل شاخه‌ای، تری‌ملیتیک انیدرید (TMA) و پنتاریتول (PER)، که بترتیب دارای سه و چهار گروه عاملی هستند، استفاده شده‌اند. پس از تهیه نمونه‌ها ساختار با ATR-FTIR و $^{13}\text{C-NMR}$ ، بلورینگی با XRD و خواص مکانیکی مطالعه شده است.

بخش تجربی

مواد اولیه

اتیلن گلایکول (EG، شماره CAS ۱۰۷-۲۱-۱) و ترفتالیک اسید (TA، شماره CAS ۱۰۰-۲۱-۰) توسط مجتمع پتروشیمی شهید تندگویان، ماهشهر، ایران تامین گردید. سوکسینیک اسید (SA، شماره CAS ۱۰۰-۱۵-۶)، بوتیلن گلایکول (BG، شماره CAS ۱۰۷-۱۰-۱)، پنتاریتول (PER، شماره CAS ۱۱۵-۷۷-۵)، تری‌ملیتیک انیدرید (TMA، شماره CAS ۱۲۰۴-۲۸-۰)، تترا بوتیل تیتانات (TBT، شماره CAS ۵۵۹۳-۷۰-۴) بعنوان کاتالیست، پلی‌فسفریک اسید (PPA، شماره

پلی‌استرهای آلیفاتیک بدلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص مکانیکی مناسب، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱]. در این خانواده، پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS) بدلیل خواص گرمایی و مکانیکی مطلوب، بیشتر از دیگر پلی‌استرهای زیست‌تخریب‌پذیر مورد توجه قرار گرفته است. خواصی مانند بلورینگی کافی، دمای ذوب بالا ($^{\circ}\text{C}$ ۱۱۰) و فرآیندپذیری مناسب باعث رقابت PBS با دیگر پلیمرهای غیرزیست‌تخریب‌پذیر معمول مانند پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP) شده است [۲]. یکی از روش‌های بهبود خواص PBS، تهیه کوپلی‌استر آن می‌باشد. تاکنون کوپلی‌استرهای مختلفی سنتز شده است، برخی از آنها عبارتند از: پلی‌اتیلن سوکسینات-ترفتالات (PEST) [۳]، پلی‌بوتیلن سوکسینات-ترفتالات (PBST) [۴]، پلی‌بوتیلن آدیپات-ترفتالات (PBAT) [۵]، پلی‌بوتیلن سوکسینات-اتیلن ترفتالات (PBSET) [۶]. پاپاگئورگیو و همکاران کومونومر ۲، ۵ فوران دی‌کربوکسیلیک اسید (FCDA) را در سنتز PBS بکار برده و ساختار، بلورینگی و خواص گرمایی آنرا بررسی نمودند [۷]. شیرعلی و همکاران کومونومر بیس هیدروکسی اتیل ترفتالات (BHET) را وارد ساختار PBS نموده و خواص گرمایی و مکانیکی را مطالعه نمودند [۶]. حضور کومونومر آروماتیکی باعث شده تا زیست‌تخریب‌پذیری کاهش یابد. نشان داده شده است که در یک محدوده ترکیب درصد مشخص، کوپلی‌استرهای آلیفاتیک-آروماتیک دارای زیست‌تخریب‌پذیری بالایی هستند [۸]. استفاده از مولکول‌های دارای چند گروه عاملی در سنتز پلی‌استرها، باعث تولید پلی‌استرهای شاخه‌ای می‌شود. حتی ورود مقدار کمی از عامل شاخه‌ای شدن به ساختار پلی‌استر، اثر بسیاری بر خواص مکانیکی، رئولوژیکی و گرمایی می‌تواند داشته باشد، بگونه‌ای که این خواص متفاوت از پلی‌استر خطی می‌باشد [۱۴].



شکل ۱. طرح‌واره تجهیز آزمایشگاهی سنتز
Figure 1. Schematic of the synthesis set-up

افزوده می‌شود. مقادیر عامل شاخه‌ای ۰,۴ و ۰,۶ درصد مولی انتخاب شده است. مقادیر بیشتر عامل شاخه‌ای منجر به پلیمری می‌گردد که قابل فرآوری نیست.

هویت‌شناسی

ویسکوزیته ذاتی (IV) پلی‌استرها در حلال کلروفرم با استفاده از ویسکومتر آبلود نوع °C در دمای $25 \pm 0,1$ اندازه‌گیری گردید [۲۳]. طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل Nexus ۶۷۰ از شرکت Nicolet Co. (Waltham, MA) در دمای محیط بدست آمد. طیف‌های ^{13}C NMR کوپلی‌استرها با استفاده از دستگاه Brucker Avance ۴۰۰ (Switzerland) در دمای 25 °C و ۴۰۰ MHz حاصل شد.

پراش اشعه X (WAXD)

الگوهای XRD تمامی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه WAXD ۳۰۰۰ Equinox حاصل شد. ولتاژ و شدت جریان لوله و تشعشع CuK_{α} بترتیب ۴۰ kV، ۳۰ mA و $\lambda = 0,1541874$ nm قرار داده شدند. طیف نمونه‌ها (پرس گرم شده) در محدوده 2θ برابر $4-120^\circ$ تهیه شد.

خواص مکانیکی

از یک دستگاه خواص universal Zwick/Roell Z۰۲۰ تحت استاندارد ASTM D۶۳۸ استفاده شد تا خواص مکانیکی نمونه‌ها بدست آید. قطعه‌های دمبلی شکل توسط پرس گرم و قالبگیری فشاری بدست آمد. نمونه‌ها بمدت ۴۸ ساعت نگهداری شده سپس تحت آزمون کشش قرار گرفتند.

۳ نتایج و بحث

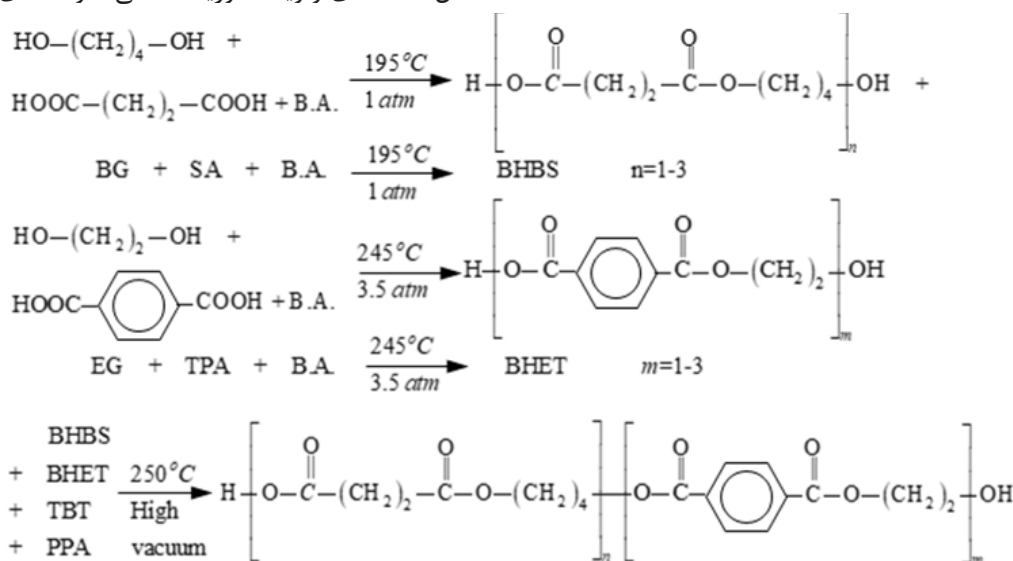
جدول ۱ کد تخصیص داده شده به هر نمونه، مقدار عامل شاخه‌ای و ویسکوزیته ذاتی نمونه‌های بدست

آلمان خریداری شده است. کلیه مواد بدون فرآوری استفاده شدند. (شماره CAS ۸۰۱۷-۱۶-۱) بعنوان پایدارکننده گرمایی، کلروفرم (شماره CAS ۸۶۵-۴۹-۶) بعنوان حلال از شرکت مرک، استفاده شدند.

سنتز کوپلی‌استرها

کوپلی‌استر خطی PBSET و LCB-PBSET در یک تجهیز آزمایشگاهی سنتز شدند. شکل ۱ این تجهیز را نشان می‌دهد. این تجهیز متشکل از یک بالون سه دهانه بعنوان رآکتور، کندانسور گلایکول، مبرد بخار آب، خروجی نیتروژن و پمپ خلاء است.

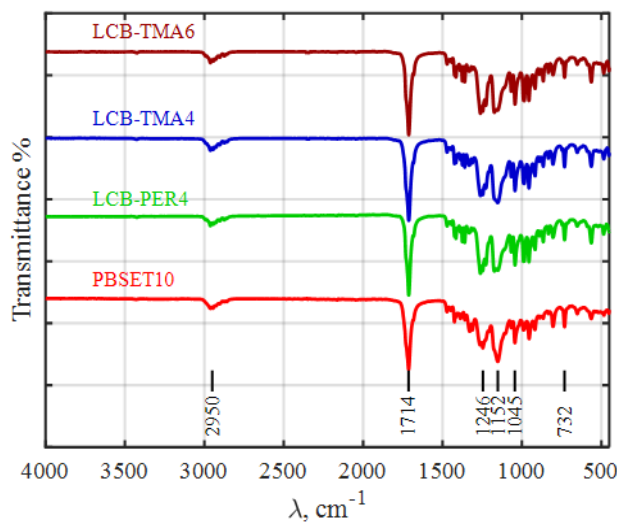
شکل ۲ واکنش‌های شیمیایی تولید این پلی‌استرها را نشان می‌دهد. از اسید سوکسینیک، اسید ترفتالیک، بوتیلن گلایکول و اتیلن گلایکول در سنتز استفاده شده است. ابتداء پیش‌پلیمرهای بیس هیدروکسی اتیل ترفتالات (BHET) و بیس هیدروکسی بوتیل سوکسینات (BHBS) سنتز شد. نسبت مولی گروه‌های هیدروکسیل به اسید در کلیه سنتزها ۱,۲ می‌باشد. واکنش استری شدن تولید BHET در دمای $245-240$ °C و تحت فشار ۳,۵ bar و برای تولید BHBS در دمای $195-191$ °C و تحت فشار ۱ bar انجام می‌شود. مقدار آب هر ۱۵ min یکبار بعنوان شاخص پیشرفت واکنش جمع‌آوری و اندازه‌گیری می‌شود. واکنش تا توقف تولید آب ادامه می‌یابد. سپس BHBS و BHET با نسبت ۹۰ به ۱۰ در رآکتور ریخته شده و 300 ppm کاتالیست TBT و 50 ppm پایدارکننده PPA اضافه می‌شود. دمای رآکتور بتدریج به 250 °C افزایش یافته و خلاء (کمتر از ۱ mmHg) اعمال می‌گردد. واکنش تا مشاهده اثر وایزبرگ ادامه می‌یابد. تحت اثر وایزبرگ زمانی که جرم مولکولی پلیمر افزایش یابد، پلیمر از محور همزن بالا خواهد رفت. برای تولید کوپلی‌استر شاخه‌ای مقدار لازم PER و TMA از ابتدای مرحله استری شدن



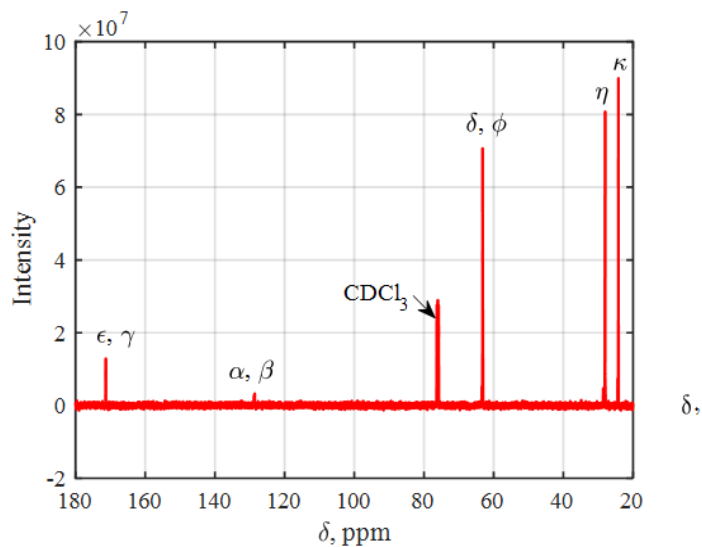
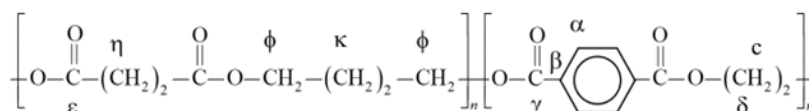
شکل ۲. واکنش‌های تولید کوپلی‌استرها
Figure 2. Synthesis scheme of copolyesters

جدول ۱. ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها
Table 1. Intrinsic viscosities

Sample	B.A. & mol%	$[\eta]$, dL/g
PBSET10	0	1.08
LCB-PER4	PER-0.4	1.16
LCB-TMA4	TMA-0.4	1.10
LCB-TMA6	TMA-0.6	1.17



شکل ۳. طیف‌های ATR-FTIR کopoly استرهای خطی و شاخه‌ای
Figure 3. ATR-FTIR spectra of linear and branched copolyesters



شکل ۴. طیف ^{13}C NMR نمونه PBSET10
Figure 13. ^{13}C NMR spectrum of PBSET10

جدول ۲. شیفت شیمیایی کربن‌ها
Table 4. Carbon chemical shift

Carbon	C _k	C _h	C _f	C _d	C _a	C _b	C _g , C _e
Shift, ppm	24.12	28.00	63.19	63.38	128.55	128.73	171.30

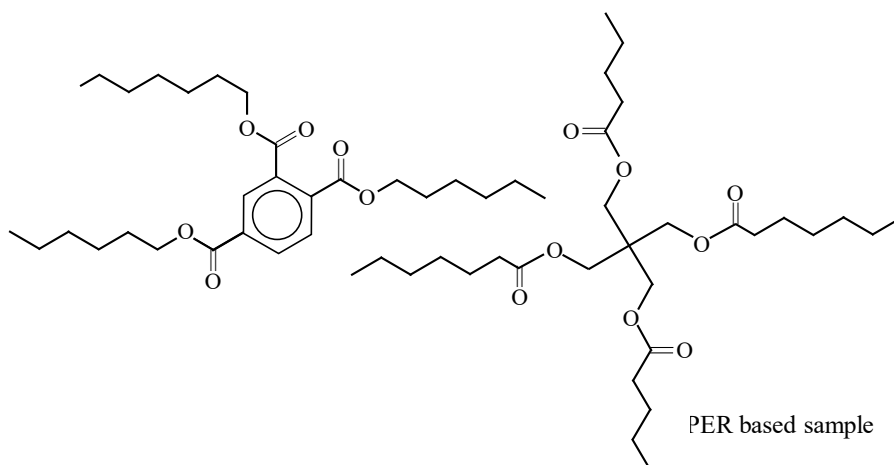
گروه عاملی می‌باشند. حتی مقدار کمی از این عوامل شاخه‌ای به اندازه کافی ساختار شاخه‌ای ایجاد می‌کند که تاثیر بر خواص پلیمر داشته باشد [۱۱].

اگرچه واکنش‌های سنتز در شکل ۲ نشان داده شده، لیکن مرحله تراکمی شدن به همراه حذف EG و BG بوده، لذا، توالی‌های متفاوتی ممکن است رخ دهد. شکل ۶ توالی‌های ممکنه را نشان می‌دهد.

وجود این توالی‌ها منجر به قله‌های مختلفی در محدوده شیفت ۲۴-۲۹ ppm می‌گردد. شکل ۷ بزرگنمایی این محدوده را نشان می‌دهد. در این شکل، قله‌های متعددی مشاهده می‌شود. البته، بدلیل

آمده را نشان می‌دهد. ویسکوزیته ذاتی نشانگر جرم مولکولی می‌باشد [۶ و ۲۳]. ویسکوزیته ذاتی بالاتر به معنی جرم مولکولی بیشتر خواهد بود. البته برای کوپلی‌استرها معادله مارک-هاوینک وجود ندارد تا بتوان جرم مولکولی را محاسبه نمود. لیکن هموپلیمر بوتیلن سوکسینات با ویسکوزیته ذاتی ۱,۱ دارای جرم مولکولی حدود ۳۸۰۰۰ g/mol می‌باشد که تقریبی برای جرم مولکولی نمونه‌های کوپلی‌استر را در اختیار قرار می‌دهد.

شکل ۳ طیف‌های ATR-FTIR کوپلی‌استرهای خطی و شاخه‌ای را نشان می‌دهد. قله در حدود ۲۹۵۰ متعلق



شکل ۵. ساختار پلی‌استرهای شاخه‌ای با دو عامل شاخه‌ای a) TMA و b) PER

Figure 5. Structure of the synthesized LCB-PBSET copolyesters with two branching agents; a) TMA and b) PER

احتمال عدم دقت در محاسبات کمیتی، مبتنی بر طیف ^{13}C NMR، بطور کیفی از این طیف استفاده شده است. شکل ۸ طیف‌های ^{13}C NMR تمامی نمونه‌ها را کنار هم نشان می‌دهد. در نگاه اول تمامی طیف‌ها مشابه هستند، لیکن در شکل ۹ طیف‌های بزرگنمایی شده در مجاورت ۶۳ ppm را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که قله‌های جدیدی وجود دارند که نشانگر وجود کربن شماره ۲ (نشان داده شده در شکل ۵) می‌باشند.

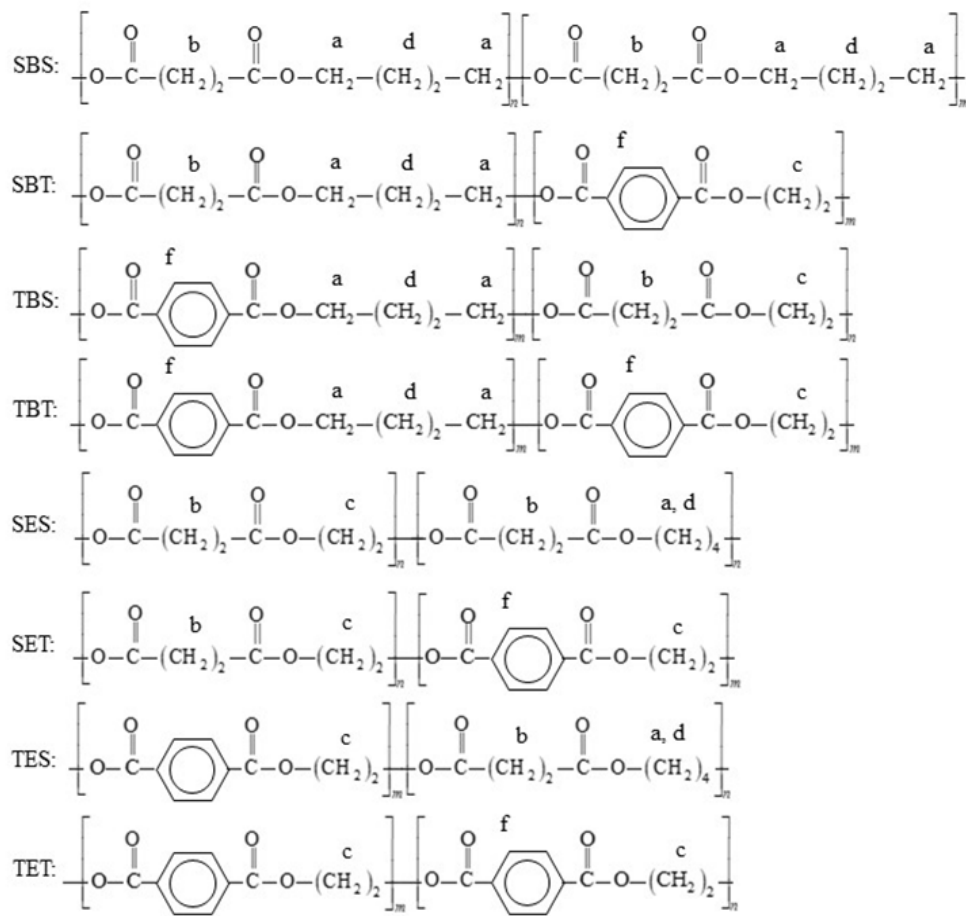
نتایج XRD

شکل ۱۰ طیف‌های WAXD کوپلی‌استرهای خطی و شاخه‌ای را نشان می‌دهد. مشخص است که محل قله‌های PBSET ۱۰ با نمونه‌های شاخه‌ای یکسان است. بنابراین، شاخه‌ای شدن در نوع بلورها تاثیری نگذاشته است. البته، شاخه‌ای شدن بر شدت و پهنای قله‌ها اثر گذاشته است. مشاهده می‌شود که شدت قله‌ها با شاخه‌ای شدن کاهش اما پهنای در نیمه مقدار بیشینه

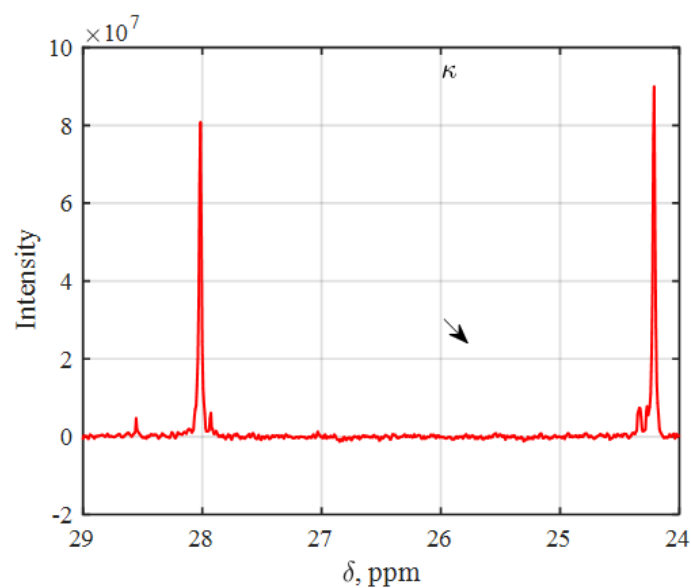
به کشش پیوند C-H گروه‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی است. قله تند در ۱۷۱۴ cm^{-1} نشانگر پیوند کربونیل C=O گروه‌های استری و قله در ۱۲۴۶ cm^{-1} متعلق به پیوند C-O گروه استری است. قله در ۱۰۶۵ cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی O-C است. قله تند در ۷۳۲ cm^{-1} نسبت داده شده به گروه‌های متیلن (-CH₂-) مجاور هم می‌باشد [۲۴ و ۲۵]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که پلی‌استر سنتز شده است.

شکل ۴ طیف ^{13}C NMR نمونه ۱۰ PBSET را نشان می‌دهد. مقدار شیفت هر کربن در جدول ۲ ارائه شده است که با نتایج ارائه شده در مراجع تطابق دارد [۲۶ و ۲۷].

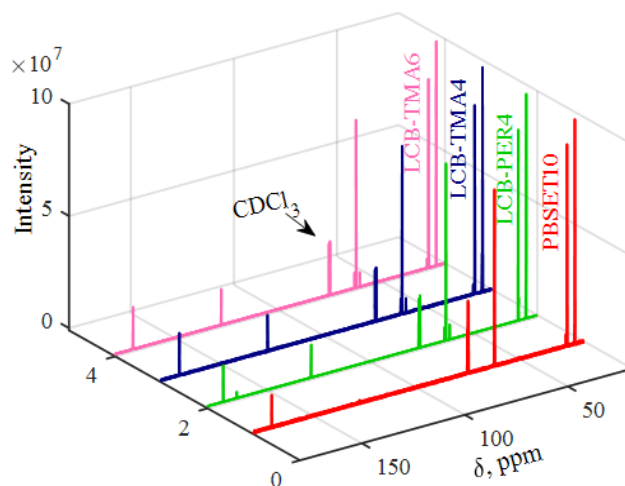
ساختار پلی‌استر سنتز شده با عوامل شاخه‌ای TMA و PER در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل نشان داده شده، TMA و PER بترتیب دارای ۳ و ۴



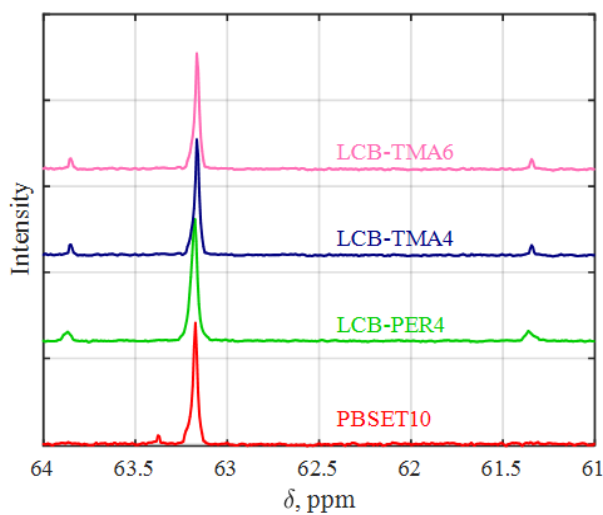
شکل ۶. توالی‌های مختلف در حین سنتز کopoly استرها
 Figure 6. Various sequences in the copolyesters structure



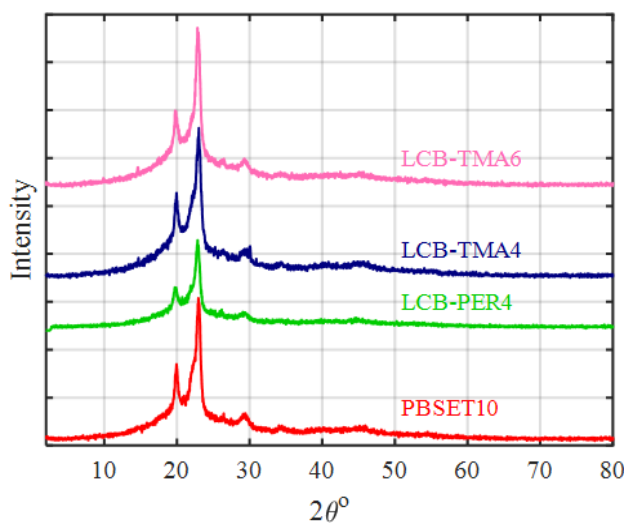
شکل ۷. طیف بزرگ نمایی شده
 Figure 7. Magnified spectrum of PBSET10



شکل ۸. مقایسه سه بعدی طیف‌های ^{13}C NMR نمونه‌ها
Figure 8. Three-dimensional comparison of ^{13}C NMR spectra of all samples



شکل ۹. طیف بزرگ‌نمایی شده نمونه‌ها
Figure 9. Zoomed ^{13}C NMR spectra



شکل ۱۰. طیف‌های WAXD همه نمونه‌ها
Figure 10. WAXD patterns of the samples

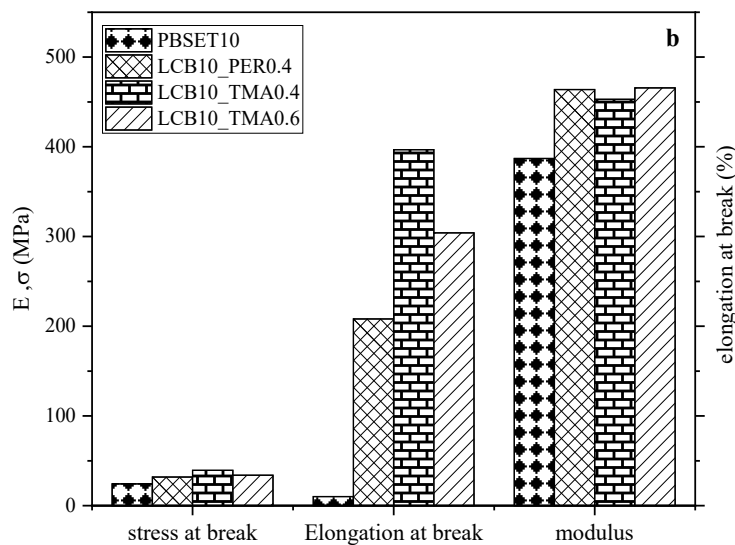
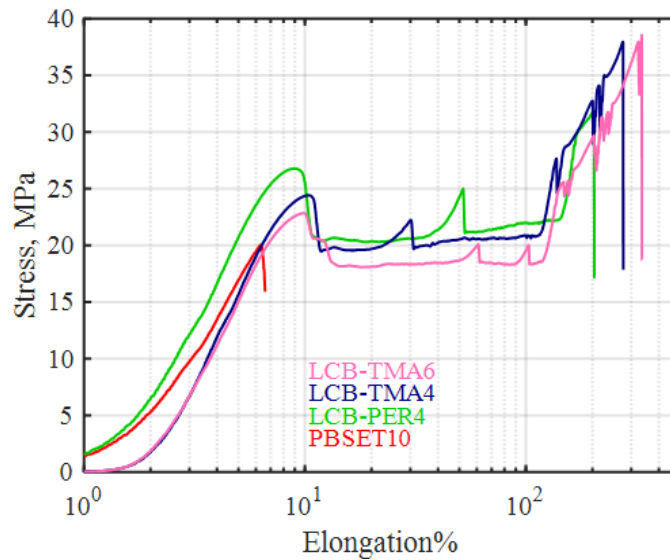
است. مابین نمونه‌های شاخه‌ای، کوپلی‌استر شاخه‌ای شده با PER کمترین افزایش طول را نشان می‌دهد. تحقیقات لو [۱۹]، افزایش طول در شکست با افزایش عامل شاخه‌ای (PER) از خود کاهش نشان می‌دهد. این مورد یکی از دلایل استفاده مقدار کم عامل شاخه‌ای است تا افزایش طول در شکست کوپلی‌استر را کاهش نیابد. بنابراین، وارد نمودن عامل شاخه‌ای به پلی‌استر تاثیر جدی بر خواص مکانیک نمونه‌ها دارد. ضمناً در منحنی‌های تنش بر حسب کرنش نمونه‌های شاخه‌ای، افزایش و کاهش‌هایی مشاهده می‌گردد. وجود شاخه و درهم‌رفتگی زنجیرها عامل این رفتار دانسته شده است.

بتدریج افزایش یافته است. لذا، مقدار بلورینگی کاهش یافته است.

واحد سلولی بلورهای PBS از نوع α است که دارای شکل منوکلینیک با مشخصه‌های 2θ در ۲۲٫۲، ۲۸٫۸، ۲۱٫۷، ۱۹٫۶ و ۴۲٫۳ $^\circ$ است که در توافق با نتایج موجود در مراجع است [۲۸، ۶ و ۲۹].

خواص مکانیکی

منحنی‌های تنش بر حسب کرنش تمام پلی‌استرهای تهیه شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۳ مقادیر مدول E ، افزایش طول در شکست ϵ_b و تنش در شکست σ_b داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که افزودن عامل شاخه‌ای باعث افزایش طول را بسیار زیاد می‌کند. دقت اندازه‌گیریها نیز در جدول آورده شده



شکل ۱۱. (a) نمودارهای تنش-کرنش، (b) مقایسه خواص مکانیکی

Figure 11. a) Tensile curves of samples b) comparison of Mechanical Properties

جدول ۳. خواص مکانیکی نمونه‌ها
Table 3. Mechanical properties of sample

	Elongation at break %	σ , MPa	Tensile modulus, MPa
PBSET10	6.53±0.71	24.28±2.03	390.92±3.46
LCB-TMA4	308.44±25.43	33.97±3.27	476.40±4.29
LCB-TMA6	417.85±32.86	39.28±3.64	420.37±3.96
LCB-PER4	208.50±17.46	31.84±2.93	463.86±4.37

نتیجه‌گیری

پلی‌استرهای پلی‌بوتیلن سوکسینات - اتیلن ترفتالات خطی و شاخه‌ای با استفاده از مونومرهای سوکسینیک اسید، ترفتالیک اسید، بوتیلن گلایکول و اتیلن گلایکول و با روش استری شدن و سپس تراکمی شدن تهیه شدند. ۰,۴ درصد مولی PER و ۰,۴ و ۰,۶ درصد مولی TMA بعنوان عامل شاخه‌ای افزوده شدند. مقدار ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها و همچنین طیف ATR-FTIR آنها بیانگر سنتز موفق پلی‌استر می‌باشد. طیف‌های

¹³CNMR بیانگر حضور توالی‌های متفاوتی ناشی از حذف گلایکول در مرحله تراکمی شدن می‌باشد. همچنین حضور عوامل شاخه‌ای در زنجیر کوپلی‌استرها نیز مشاهده گردید. مطالعه ساختار بلوری با استفاده از XRD نشان داد که نوع بلورها در کوپلی‌استر خطی و شاخه‌ای یکسان هستند، لیکن مقدار بلورها کاهش یافته است. مطالعه خواص مکانیکی نیز نشانگر بهبود خواص مکانیکی می‌باشد.

مراجع

1. Ebnesajjad S, editor. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. William Andrew; 2012 Dec 31.
2. Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, Tawakkal IA, Zaman K, Asim M, Nurrazi MN, Lee CH. A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate). *Polymers*. 2021 Apr 29;13(9):1436.
3. Kondratowicz FŁ, Ukielski R. Synthesis and hydrolytic degradation of poly (ethylene succinate) and poly (ethylene terephthalate) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*. 2009 Mar 1;94(3):375-82.
4. Luo S, Li F, Yu J, Cao A. Synthesis of poly (butylene succinate-co-butylene terephthalate)(PBST) copolyesters with high molecular weights via direct esterification and polycondensation. *Journal of applied polymer science*. 2010 Feb 15;115(4):2203-11.
5. Jian J, Xiangbin Z, Xianbo H. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020 Jan 1;3(1):19-26.
6. Shirali H, Rafizadeh M, Taromi FA. Effect of incorporating bis (2-hydroxyethyl) terephthalate on thermal and mechanical properties and degradability of poly (butylene succinate). *Macromolecular Research*. 2015 Aug;23:755-64.
7. Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG. Solid-state structure and thermal characteristics of a sustainable biobased copolymer: Poly (butylene succinate-co-furanoate). *Thermochemica Acta*. 2017 Oct 10;656:112-22.
8. Rychter P, Kawalec M, Sobota M, Kurcok P, Kowalczyk M. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact. *Biomacromolecules*. 2010 Apr 12;11(4):839-47.
9. Sun Y, Wu L, Bu Z, Li BG, Li N, Dai J. Synthesis and thermomechanical and rheological properties of biodegradable long-chain branched poly (butylene succinate-co-butylene terephthalate) copolyesters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014 Jun 25;53(25):10380-6.
10. Lu J, Wu L, Li BG. Long chain branched poly (butylene succinate-co-terephthalate) copolyesters using pentaerythritol as branching agent: Synthesis, thermo-mechanical, and rheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017 Mar 5;134(9).
11. You J, Lou L, Yu W, Zhou C. The preparation and crystallization of long chain branching polylactide made by melt radicals reaction. *Journal of applied polymer science*. 2013 Aug 15;129(4):1959-70.
12. Vandesteene M, Jacquelin N, Saint-Loup R, Boucard N, Carrot C, Rousseau A, Fenouillet F. Synthesis of branched poly (butylene succinate): Structure properties relationship. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2016 Jul;34(7):873-88.
13. Michael H, Joachim K. Shear and Elongational Flow Properties of Long-Chain Branched Poly (ethylene terephthalates) and Correlations to Their Molecular Structure.
14. Kruse M, Wagner MH. Rheological and molecular characterization of long-chain branched poly (ethylene terephthalate). *Rheologica Acta*. 2017 Nov;56:887-904.
15. Ristić IS, Marinović-Cincović M, Cakić SM, Tanasić LM, Budinski-Simendić JK. Synthesis and properties of novel star-shaped polyesters based on l-lactide and castor oil. *Polymer bulletin*. 2013 Jun;70:1723-38.
16. Ge Y, Yao S, Xu M, Gao L, Fang Z, Zhao L, Liu T. Improvement of poly (ethylene terephthalate) melt-foamability by long-chain branching with the combination of pyromellitic dianhydride and triglycidyl isocyanurate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019 Feb 13;58(9):3666-78.
17. Kim EK, Bae JS, Im SS, Kim BC, Han YK. Preparation and properties of branched polybutylenesuccinate. *Journal of applied polymer science*. 2001 May 31;80(9):1388-94.
18. Han YK, Kim SR, Kim J. Preparation and characterization of high molecular weight poly (butylene succinate). *Macromolecular Research*. 2002 Mar;10:108-14.
19. Hudson N, MacDonald WA, Neilson A, Richards RW, Sherrington DC. Synthesis and characterization of nonlinear PETs produced via a balance of branching and end-capping. *Macromolecules*. 2000 Dec 12;33(25):9255-61.

20. Righetti MC, Munari A. Influence of branching on melting behavior and isothermal crystallization of poly (butylene terephthalate). *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1997 Feb;198(2):363-78.
21. Manaresi P, Parrini P, Semeghini GL, de Fornasari E. Branched poly (ethylene terephthalate) correlations between viscosimetric properties and polymerization parameters. *Polymer*. 1976 Jul 1;17(7):595-600.
22. Wang Y, Yang L, Niu Y, Wang Z, Zhang J, Yu F, Zhang H. Rheological and topological characterizations of electron beam irradiation prepared long-chain branched polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011 Nov 5;122(3):1857-65.
23. Bikiaris DN, Achilias DS. Synthesis of poly (alkylene succinate) biodegradable polyesters, Part II: Mathematical modelling of the polycondensation reaction. *Polymer*. 2008 Aug 11;49(17):3677-85.
24. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JA. *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning; 2014.
25. Li G, Shankar S, Rhim JW, Oh BY. Effects of preparation method on properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) films. *Food Science and Biotechnology*. 2015 Oct;24(5):1679-85.
26. Hahm WG, Myung HS, Im SS. Preparation and properties of in situ polymerized poly (ethylene terephthalate)/fumed silica nanocomposites. *Macromolecular research*. 2004 Feb;12:85-93.
27. Jiang Y, Woortman AJ, Alberda van Ekenstein GO, Loos K. Enzyme-catalyzed synthesis of unsaturated aliphatic polyesters based on green monomers from renewable resources. *Biomolecules*. 2013 Aug 12;3(3):461-80.
28. Zhang J, Wang X, Li F, Yu J. Mechanical properties and crystal structure transition of biodegradable poly (butylene succinate-co-terephthalate)(PBST) fibers. *Fibers and Polymers*. 2012 Dec;13:1233-8.
29. Ichikawa Y, Kondo H, Igarashi Y, Noguchi K, Okuyama K, Washiyama J. Crystal structures of α and β forms of poly (tetramethylene succinate). *Polymer*. 2000 Jun 1;41(12):4719-27.