

doi : 10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.007

对苯二甲酸 / 己二酸 / 丁二醇共聚酯的合成与表征

古隆, 兰建武, 石坤, 郑威

(四川大学轻纺与食品学院, 成都 610065)

摘要: 采用熔融缩聚法, 以对苯二甲酸 (PTA), 1,6-己二酸 (AA), 1,4-丁二醇 (BDO) 为原料, 制备了不同原料物质的量之比的对苯二甲酸 / 己二酸 / 丁二醇共聚酯 (PBAT), 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 测试验证了 PBAT 的结构和物质的量之比, 利用差示扫描量热 (DSC) 法和热重 (TG) 分析对 PBAT 进行了热性能测试, 采用 X 射线衍射 (XRD) 表征了 PBAT 共聚酯的结晶性能, 用电子单纤维强力仪测试了 PBAT 共聚酯纤维的拉伸性能。结果表明, 成功地合成了设计比例的 PBAT, 随着 PTA 含量的增加, 共聚酯的熔融温度从 162.78℃ 提高到了 212.20℃, 质量损失 5% 的分解温度由 369.17℃ 提升到了 375.94℃, 共聚酯纤维的断裂强度逐渐增加, 最高可达 3.04 cN/dtex, 共聚酯的结晶度也增加。PBAT 被广泛应用于片材、地膜、包装、发泡等。

关键词: 对苯二甲酸 / 己二酸 / 丁二醇共聚酯; 合成; 热性能; 熔融缩聚

中图分类号: TQ316.61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0032-04

Synthesis and Characterization of Poly(terephthalic acid-co-adipic acid-co-butylene glycol)

Gu Long, Lan Jianwu, Shi Kun, Zheng Wei

(College of Light Industry & Textile & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Poly(terephthalic acid-co-adipic acid-co-butylene glycol) (PBAT) was synthesized via melt polycondensation from terephthalic acid (PTA), 1,6-adipic acid (AA) and 1,4-butyl glycol (BDO). The molar ratio and structure of the polymer was verified by FTIR and $^1\text{H-NMR}$. The thermal properties of PBAT copolymers were studied by using DSC and TGA. The crystallization properties of PBAT were characterized by XRD. The tensile properties of the PBAT polyester fiber were tested by electronic fiber strength tester. The results show that the expected molar ratio of PBAT is successfully synthesized. With the increase of PTA content, the melting point is increased from 162.78℃ to 212.20℃ and decomposition temperature with weight loss of 5% of the polymer is increased from 369.17℃ to 375.94℃, the fracture strength of the copolymer is increased with the maximum of 3.04 cN/dtex, and the crystallinity of polyester is also increased. PBAT is widely used in sheet, plastic film, packaging, foam etc.

Keywords: poly(terephthalic acid-co-adipic acid-co-butylene glyco); synthesis; thermal property; melt polycondensation

脂肪族-芳香族共聚酯因结合了芳香族良好的力学性能与耐热性能和脂肪族聚酯的生物降解性而得到广泛的关注^[1-5]。对苯二甲酸 / 己二酸 / 丁二醇共聚酯 (PBAT) 是对苯二甲酸丁二醇酯 (BT) 和己二酸丁二醇酯 (BA) 的共聚物, 兼具聚己二酸丁二酯 (PBA) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的特性, 因其具有良好的力学性能, 热稳定性和生物降解性能等而被广泛的应用^[6-9]。PBAT 可以与可降解聚合物如聚乳酸 (PLA), 聚丁二酸丁二酯 (PBS) 等共混以改善它们的力学性能^[10-11]; PBAT 也可以与天然高分子如淀粉共混以改善其力学性能^[12]; PBAT 还可以和非降解聚合物如 PC 共混以改善其生物降解性能^[13]。因此研究 PBAT 的性能具有重要的意义。

以对苯二甲酸 (PTA), 1,6-己二酸 (AA) 和 1,

4-丁二醇 (BDO) 为原料, 通过熔融缩聚法, 制备了不同原料物质的量之比 (PTA 与 AA 的物质的量之比) 的 PBAT, 用核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热法 (DSC)、热重 (TG) 分析、X 射线衍射 (XRD) 和电子单纤维强力仪对其结构和性能进行了表征, 探讨了不同组成比对其热性能、结晶性能和拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTA, AA, BDO, 钛酸丁酯: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

联系人: 兰建武, 教授, 主要从事高性能纤维、聚酯弹性体的开发与研究

收稿日期: 2016-07-20

1.2 主要仪器与设备

FTIR 仪: Tracer100 型, 日本岛津公司;

$^1\text{H-NMR}$ 仪: Bruker AV II - 400 MHz 型, 瑞士 Bruker 公司;

DSC 仪: DSC-60A 型, 日本 Shimadzu 公司;

TG 分析仪: DTG-60 型, 日本 Shimadzu 公司;

XRD 仪: X-pert 型, 荷兰飞利浦公司;

电子单纤维强力仪: LLY-06A 型, 莱州元茂仪器有限公司;

单孔熔融纺丝机: 自制。

1.3 PBAT 的合成

实验采用直接酯化法合成 PBAT, 如图 1 所示。

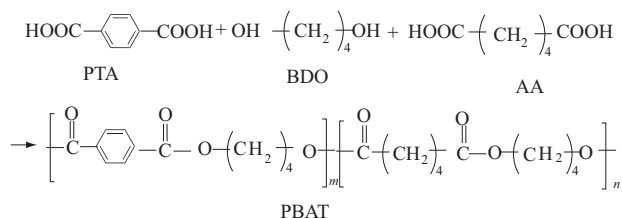


图 1 PBAT 合成反应式

将 PTA, AA 和 BDO 按照表 1 的配方加入 100 mL 三口烧瓶中, 用氮气排出瓶中的空气, 逐渐加热至 180℃ 搅拌, 反应约 4 h, 至酯化反应产生的水接近理论值, 然后升温至 220℃ 在低真空中进行约 3 h 的缩聚反应, 最后在 250℃ 高真空下进行缩聚反应, 保持约 2 h, 倒出产物。

表 1 各反应物的物质的量之比

共聚物组成	共聚物样品编号			
	P-1	P-2	P-3	P-4
PTA	90	80	70	60
BDO	200	200	200	200
AA	10	20	30	40

1.4 PBAT 纤维的制备

使用单孔熔融纺丝机制备纤维, 纺丝孔直径为 0.7 mm, 共聚物 P-1, P-2, P-3, P-4 的纺丝温度分别是 235, 225, 225, 180℃。

1.5 PBAT 薄片的制备

在 PBAT 的熔融温度以上 20℃, 用载玻片将其压制薄片, 用于 FTIR 测试和 XRD 测试。

1.6 性能测试

FTIR 测试: 用制得的 PBAT 薄片进行测试, 光谱范围为 600 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数 20 次;

$^1\text{H-NMR}$ 测试: 采用 CDCl_3 和少量三氟乙酸 (氘代) 作为溶剂, TMS 为内标;

DSC 测试: 取样品 7 ~ 10 mg 置于铝制坩埚中,

N_2 氛围, 流速为 50 mL/min, 升温速度 10℃/min, 测试区间 40~300℃;

TG 测试: 称取样品 7~10 mg 置于三氧化二铝坩埚中, N_2 氛围, 流速为 50 mL/min, 升温速度 10℃/min, 测试区间 40~600℃;

XRD 测试: 用制得的 PBAT 薄片进行测试, 使用 Ni 滤波片以及 Cu 靶, 扫描速率为 2°/min;

将 PBAT 纤维在 90℃ 下分别拉伸 4.5 倍、5 倍、5.5 倍, 并在 90℃ 下热定型 1 min, 然后检测其断裂强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 PBAT 的 FTIR 分析

不同 PTA/AA 物质的量之比的 PBAT 的 FTIR 谱图如图 2 所示。首先, 所有的 PBAT 都有相似的 FTIR 谱图, 表明几种不同配比的 PBAT 具有相同的官能团。其次, 3000 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 伸缩振动峰, 1710 cm^{-1} 处的峰属于脂肪链中的羰基 (C=O) 振动峰, 1269 cm^{-1} 处的峰为聚酯中 C—O—C 基团的伸缩振动峰。另外, 727 cm^{-1} 处的尖峰是由 —CH₂— 引起的, 且 700 ~ 900 cm^{-1} 之间的峰反映出苯环的存在。综合而言, FTIR 谱图初步证明合成的 PBAT 与目标物相符。

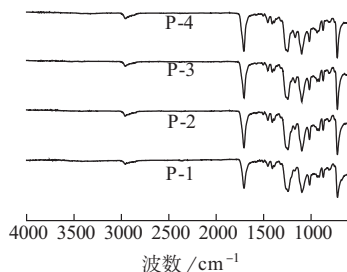


图 2 PBAT 的 FTIR 谱图

2.2 PBAT 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PBAT 的化学结构和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3, 图 4 所示。在谱图中, $\delta=8.138$ 处的峰代表苯环上的氢, $\delta=7.266$ 处的峰对应溶剂 CDCl_3 , $\delta=4.172 \sim 4.502$ 之间的峰是由 BDO 中与氧原子相连的两个亚甲基样 (—O—CH₂—) 上的氢原子的质子引起的, $\delta=2.440$ 的峰则是由 AA 单元中两端靠近羧基 (—OOC—CH₂—) 的质子引起的, $\delta=1.743 \sim 2.023$ 处的峰代表了 BDO 中间的两个亚甲基的质子峰。

PBAT 是由柔性分子链段 BA 和刚性分子链段 BT 段组成, 根据方程 (1) 和 (2) 可以算出 PBAT 中 BA 段与 BT 段的比例^[14]; 使用在谱图中 8.138 (苯环) 处峰的积分面积和 2.440 (—OCOCH₂—) 处峰的积分面积来表示 BT 段与 BA 段的含量。

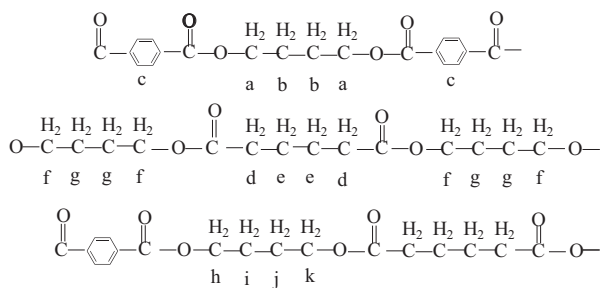
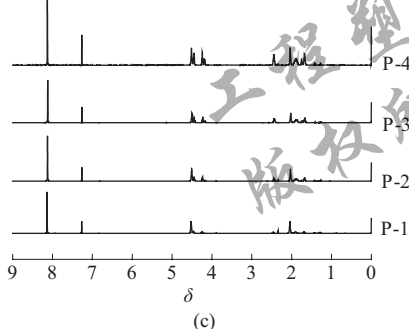
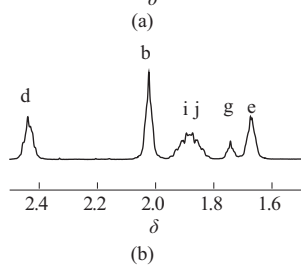
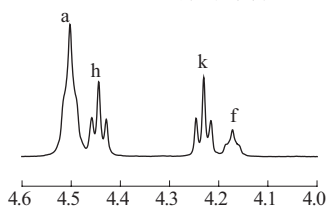


图3 PBAT的化学结构



a,b—c 图中 P-4 不同位移的局部放大图; c—总的谱图

图4 PBAT的¹H-NMR谱图

$$f_{BA} = \frac{A_{2.440}}{A_{8.138} + A_{2.440}} \quad (1)$$

$$f_{BT} = \frac{A_{8.138}}{A_{8.138} + A_{2.440}} \quad (2)$$

式中: $A_{2.440}$ 和 $A_{8.138}$ 分别是 2.440 与 8.138 处的积分面积。

根据公式 (1) 和 (2) 计算得到 BA 和 BT 结构单元的含量比例, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, PBAT 成分与投料比基本一致。

表2 PBAT的BT段与BA段比例

聚合 物	P-1		P-2		P-3		P-4	
	投料	实际值	投料	实际值	投料	实际值	投料	实际值
f_{BA}	10.00	10.71	20.00	20.00	30.00	31.04	40.00	37.06
f_{BT}	90.00	89.29	80.00	80.00	70.00	68.96	60.00	62.94

通过 FTIR 和 ¹H-NMR 分析, 可以证明, 实验成功地合成了 4 种物质的量之比的 PBAT。

2.3 PBAT 的 DSC 分析

PBAT 的 DSC 曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 每条曲线都只有一个明显的吸热峰, 该吸热峰是共聚物的熔融峰, PBAT 的熔融温度在 160℃ 到 220℃ 之间。从 4 条曲线峰的位置可以看出, 随着 PTA 含量的增加, 其中刚性分子链段 (BT) 含量增加, 其熔融温度升高, 即 P-4(162.78℃) < P-3(180.27℃) < P-2(192.44℃) < P-1(212.20℃)。此外, 随着 BT 段含量的增加, 峰也逐渐变大, 这主要是因为 PBAT 的分子结构更加规整, 共聚物结晶度更高。

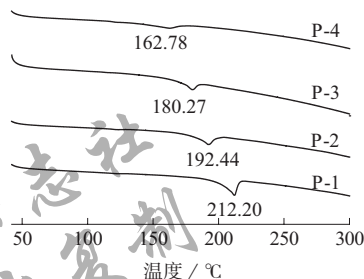


图5 PBAT的DSC曲线

2.4 PBAT 的 TG 分析

PBAT 的 TG 曲线如图 6 所示。具体的热分解温度如表 3 所示, 从图 6 和表 3 可以看出, 共聚物在 350℃ 以内基本没有热失重现象, 共聚酯热失重率为 5% 时的温度 (T_5) 数据: P-1(375.94℃) > P-2(374.14℃) > P-3(373.90℃) > P-4(369.17℃)。说明, BT 段含量对 PBAT 的热稳定性有重要影响, PBAT 的热稳定性随着 BT 段含量的增加而增强。

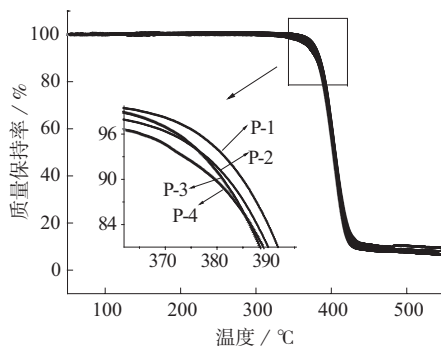


图6 PBAT的TG曲线

表3 PBAT的热降解特征温度

共聚物	T_1	T_3	T_5
P-1	357.72	370.74	375.94
P-2	352.96	368.30	374.14
P-3	355.55	368.10	373.90
P-4	340.19	360.37	369.17

注: T_1 , T_3 , T_5 分别表示质量损失率在 1%, 3%, 5% 对应的温度。

2.5 PBAT 的 XRD 分析

PBAT 的 XRD 图谱如图 7 所示。

4 种不同物质的量之比的 PBAT 具有相同的衍射峰,说明它们具有相同的结晶结构。PBAT 共聚酯晶面的衍射峰 2θ 为 $16.1(011)$, $17.3(010)$, $20.6(101)$, $23.4(100)$, $25.3(111)$ 。PBAT 的特征峰正好与 PBT 的特征峰吻合,说明所合成的 PBAT 与 PBT 具有相同的结晶结构。随着 BT 段含量的逐渐增加,峰逐渐变得尖锐,峰面积也有所增加。表明,将 BT 段引入到 PBT 中而得到的 PBAT 与 PBT 有相同的结晶结构,并且随着 BT 组分的增加,分子链规整度逐渐提高,结晶度提高。由此可知, PBAT 的

结晶度主要由 BT 含量决定,随着 BT 含量的增加, PBAT 的结晶度增加。

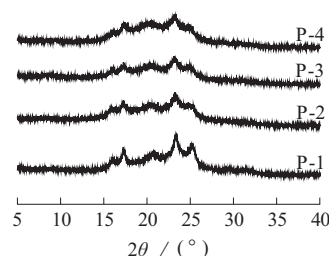


图 7 PBAT 的 XRD 图谱

2.6 PBAT 纤维的拉伸性能

表 4 为 PBAT 纤维的拉伸性能。从表 4 可以看出,不同物质的量之比的 PBAT 纤维的断裂强度与

表 4 PBAT 纤维的拉伸性能

PBAT 纤维	拉伸 4.5 倍		拉伸 5 倍		拉伸 5.5 倍	
	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %
P-1	2.77	77.05	2.98	45.53	3.04	33.80
P-2	2.17	98.23	2.39	75.70	2.84	79.47
P-3	1.60	110.45	1.90	91.82	2.45	84.52
P-4	1.51	137.20	1.71	129.24	2.03	88.48

断裂伸长率不同,随着 BT 段含量的增加,纤维的断裂强度增加而纤维的断裂伸长率降低;随着 BA 段含量的增加,纤维的断裂伸长率增加而纤维的断裂强度降低。结果表明, PBAT 共聚物纤维材料的物质的量之比对其性能有显著的影响。

3 结论

(1) FTIR 和 ¹H-NMR 谱图测试表明,采用不同物质的量之比的 PTA, AA 和 BDO 单体,熔融聚合成了不同 BT/BA 比的 PBAT。

(2) DSC 和 TG 分析表明, PBAT 随着 BT 含量的增加,分解温度升高,聚酯的热稳定性增强。

(3) XRD 分析表明,不同物质的量之比的 PBAT 有着相同的结晶结构,且与 PBT 的结晶结构相同,随着 BT 含量的增加, PBAT 的结晶度增加。

(4) PBAT 纤维拉伸性能测试表明,不同物质的量之比 PBAT 纤维的力学性能有明显差异,随着 BT 含量的增加,断裂强度增加,断裂伸长率降低;随着 BA 含量的增加,纤维的断裂强度降低,断裂伸长率增加。

参考文献

- [1] Olivato J B, Müller C M O, Carvalho G M. Physical and structural characterisation of starch / polyester blends with tartaric acid[J]. Materials Science and Engineering C, 2014, 39:35–39.
- [2] Ren J, Fu H, Ren T, et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77:576–582.
- [3] Averous L, Digabel L, Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 23:480–493.
- [4] Muller R J, Kleeberg I, Deckwer W D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents[J]. Journal of Biotechnology, 2001, 86:87–95.
- [5] Maliger R B, McGlashan S A, Halley P J, et al. Compatibilization of starch/polyester blends using reactive extrusion[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 46:248–263.
- [6] Graeme M. Chemical modification of starch by reactive extrusion[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36 (2):218–237.
- [7] Diez Pascual A M, Diezvicente A L. Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers[J]. RSC Advances, 2015, 5(113):93 095–93 107.
- [8] Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:2 641–2 647.
- [9] 王有超. 新型生物降解材料——PBAT 的连续生产工艺 [J]. 聚酯工业, 2016, 29(1):28–29.
- [10] Wang Youchao. A new biodegradable plastic—Polybutylene terephthalate adipate continuous production process[J]. Polyester Industry, 2016, 29(1):28–29.
- [10] Nofar M, Heuzey M C, Carreau P J, et al. Coalescence in PLA–PBAT blends under shear flow: Effects of blend preparation and PLA molecular weight[J]. Journal of Rheology, 2016, 60(4):637–648.

在此首先使用斐波那契法迭代演算取得保压阶段压力值,再导入 Moldflow 中进行翘曲分析,获取各次迭代的翘曲变形量,最后找出最佳的压力降的组合以及压力值。通过比较恒定保压与优化后的分段保压,饰条的最大变形量由 0.6742 mm 下降到 0.4210 mm,下降幅度达到 37.55%,浇口附近的最小翘曲量也有进一步下降,总体上塑料件变形幅度得到很好的改善,有效地控制了塑料件的翘曲量。另外通过实践证明该方法可靠有效,该优化方法不但可以应用于其它注射参数的选取,也给研究注射成型与模具设计的相关学者提供一定参考。

参考文献

- [1] 林建兵. 汽车内饰件注塑成型数值模拟及缺陷分析[J]. 制造业自动化,2015,37(7):106-108.
Lin Jianbing. The car inner decoration molding numerical simulation and the analysis of defects[J]. Manufacturing Automation,2015, 37(7):106-108.
- [2] 赵龙志,赵明娟,宋金良. 汽车内饰件下装饰盖注塑模具设计[J]. 塑料工业,2007,35(10):32-34.
Zhao Longzhi, Zhao Mingjuan, Song Jinliang. Design of injection mold for nether decoration lid of automobile inner decoration[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(10):32-34.
- [3] Chen Shia-Chung, Jong Wen-Ren, Chang Jen-an. Dynamic mold surface temperature control using induction heating and surface appearance of weld line[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(2):1 174-1 180.
- [4] 韩宝菊. 基于 Moldflow 优化分析的轿车内饰出风口面板注塑模设计[J]. 塑料工业,2016,44(5):48-53.
Han Baoju. Optimization of injection mold design for a panel vent based on Moldflow[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(5):48-53.
- [5] 张德强,张琰,孟小鑫,等. 基于 Moldflow 的保压曲线优化方法研究[J]. 辽宁工业大学学报:自然科学版,2015,35(1):37-40.
Zhang Deqiang, Zhang Yan, Meng Xiaoxin, et al. Packing curve optimization methods based on Moldflow[J]. Journal of Liaoning University of Technology:Natural Science Edition, 2015, 35(1):37-40.
- [6] 张宇,刘恩,陈弦. 基于 MOLDFLOW 保压曲线优化设计在托盘中的应用[J]. 塑料工业,2011,39(2):41-44.
Zhang Yu, Liu En, Chen Xian. The application of packing prosiles optimization design of moldflow in plastic plate[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2):41-44.
- [7] 闫萍,王见勇. 斐波那契数列与黄金分割数[J]. 高等数学研究, 2005, 8(1):28-31.
Yan Ping, Wang Jianyong. Fibonacci sequence and golden section number[J]. Studies in College Mathematics, 2005, 8(1):28-31.
- [8] 余守宪,胡颀. 黄金数与 Fibonacci 数列[J]. 物理与工程,2006, 16(2):1-8.
She Shouxian, Hu Jie. Golden number and Fibonacci sequence[J]. Physics and Engineering, 2006, 16(2):1-8.
- [9] 陶永亮. 注塑保压切换方式选择[J]. 塑料制造,2012(4):72-76.
Tao Yongliang. Injection to keep the pressure switch mode option[J]. Plastics Manufacture, 2012(4):72-76.
- [10] Spina R. Injection moulding of automotive components: Comparison between hot runner systems for a case study[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155:1 497-1 504.
- [11] 林权. 含锥螺纹分段螺纹的双头螺纹转接头注塑模设计[J]. 工程塑料应用,2015,43(4):62-67.
Lin Quan. Injection mold design of double threaded connector with both taper thread and segmented thread[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):62-67.
- [12] 边弘晔,李鹤,闻邦椿. HyperMesh 有限元前处理关键技术研究[J]. 机床与液压,2008,36(4):160-164.
Bian Hongye, Li He, Wen Bangchun. Study on the key techniques of finite element preprocessing base on HyperMesh[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2008, 36(4):160-164.
- [13] 林权. 基于 MPI 汽车内饰板注塑模优化设计[J]. 井冈山大学学报:自然科学版,2011(2):83-86.
Lin Quan. MPI-based optimization design of injection molds for automotive trim[J]. Journal of Jinggangshan University:Natural Science Edition, 2011(2): 83-86.
- [11] Muthuraj R, Misra M, Mohanty A K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(27):doi:10.1002 / app.42189.
- [12] 熊凯,焦建,钟宇科,等. 生物降解树脂 PBAT 的共混改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2013,42(5):41-45.
Xiong Kai, Jiao Jian, Zhong Yuke, et al. Research progress on blending modification of PBAT[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(5):41-45.
- [13] Kim S B, Kim H R, Nam B U. Miscibility, thermal, morphological and mechanical behaviour of polycarbonate / poly(trimethylene terephthalate) blends with poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(9):5 143-5 146.
- [14] Herrera R, Franco L, Rodriguez-Galan A, et al. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s[J]. Journal of Polymer Science part A-Polymer Chemistry, 2002, 40(23):4 141-4 157.

(上接第 35 页)