

(丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物的合成及性能

孙 杰^{1,2} 谭惠民¹ 罗运军¹ 张大伦¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 以丁二酸、丁二醇、己二醇为原料,在十氢萘中进行直接缩聚反应,合成了高分子量(丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物,产率达到 95% 以上。FT-IR 和 ¹H-NMR 图谱表明,共聚物的结构为预期结构;GPC 测试结果表明,共聚物均具有较高的分子量;与聚丁二酸丁二酯(PBS)相比,共聚物的拉伸强度显著降低,但断裂伸长率有所提高;DSC 测试结果表明,共聚物的结晶度明显低于 PBS,其熔点、结晶温度随体系中丁二酸己二酯单元的增加而降低;TG 测试结果表明,共聚物均具有较好的热稳定性。

关键词 聚丁二酸丁二酯 聚丁二酸己二酯 共聚物 直接缩聚 结晶度 生物降解

近年来,由废弃塑料带来的环境污染越来越引起人们的重视。开发可降解塑料是解决这一环境问题的重要途径。生物降解塑料由于不受地理环境、气候等条件的限制,是降解塑料家族中最可能成为传统塑料理想替代品的新材料。脂肪族聚酯已被证实是完全生物降解材料。目前,已商业化的脂肪族聚酯材料主要是通过微生物合成或开环反应制得,但由于生产规模小、单体选择范围小、价格高,某些性能达不到要求而使其应用受到限制。由脂肪族二元酸和二元醇直接缩聚而成的高分子量聚酯,被认为是最有前景的生物降解材料。在脂肪族聚酯中,聚丁二酸丁二酯(PBS)因具有较高的熔点和力学强度而受到广泛的关注,相关产品已经商品化^[1,2]。然而 PBS 的结晶度高达 40% ~60%^[3],生物降解速度较低^[4,5],而且在力学性能测试中表现为脆性高,断裂伸长率仅为 300% 左右^[6]。研究表明^[3~5],通过共聚改性可望降低 PBS 的结晶度,从而达到提高其生物降解速度和断裂伸长率的目的。

笔者用溶液聚合的方法成功制备了高分子量 PBS。该合成方法不需高温、高真空,所用溶剂十氢萘无毒、易回收;所用催化剂为 SnCl₂,属憎水性催化剂,不易在反应过程中变质;与同系列聚合物的合成^[3~7]相比,该方法方便可行,适于工业化生产。笔者还用此方法合成了(丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物(PBS/HS),并研究了该共聚物的性能,为 PBS 的改性和应用提供基础数据和实验支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丁二酸:分析纯,纯度大于 99.5%,北京金龙化学试剂有限公司;

丁二醇:化学纯,纯度大于 98%,上海化学试剂

有限公司;

己二醇:分析纯,纯度大于 99.5%,上海化学试剂有限公司;

SnCl₂:纯度大于 98%,上海化学试剂有限公司;

十氢萘:纯度大于 98%,上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪: NEXUS-470 型,美国 Nicolet 公司;

核磁共振谱(¹H-NMR)仪: AL-300 型,日本 JEOL 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: PE200 型,美国 PE 公司;

乌氏粘度计: 2 mL-0.39 mm,北京化学试剂公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7 型,美国 PE 公司;

热重分析(TG)仪: TGA-7 型,美国 PE 公司;

材料试验机: WD-4005 型,中国科学院长春科新仪器厂。

1.3 PBS/HS 的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 23.6 g(0.20 mol)丁二酸、不同比例的丁二醇与己二醇,使酸和醇的物质的量相等,再加入 0.07 g SnCl₂(约 0.04 mmol)、60 mL 十氢萘,装上机械搅拌器、油水分离器、氮气管,油浴加热,先在 150 ~160℃反应 1 ~2 h,再在 190 ~200℃反应 8 ~14 h,停止反应,冷却后倒出残留液体,在沉淀物中加入 150 ~200 mL CHCl₃溶解后,用 1[#]滤杯过滤,在 60℃真空烘箱中干燥 24 h,得淡黄

色固体。改变丁二醇、己二醇的比例,分别得到物质的量之比为8/2、6/4、4/6、2/8的PBS/HS。

1.4 分析测试

FT-IR 测试所用样品为用 CHCl₃ 溶液于 KBr 片上成膜;

¹H-NMR 测试所用溶剂为 CDCl₃;

分子量测试采用 GPC, 流动相为 CHCl₃, 浓度 0.3%, 流出速度 1 mL/min, 温度 40℃, 标准样为窄分子量分布的聚苯乙烯;

特性粘度测试采用 CHCl₃ 为溶剂, 浓度 0.3%~0.5%, 测试温度 20℃;

拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D 638 - 1991 测试, 拉伸速度为 10 mm/min, 在(25 ±1)℃恒温;

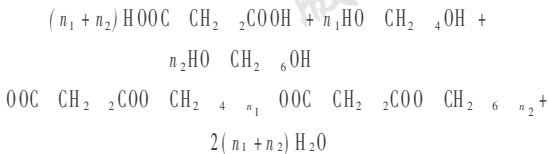
DSC 测试样品质量约为 5 mg, 由常温加热到 150℃, 停留 10 min, 然后降温至 -20℃, 再升温至 150℃, 升降温速率均为 10℃/min, 氮气流速 40 mL/min, 熔点、熔化热焓以第二次升温曲线为准;

TG 测试样品用量约为 3 mg, 温度区间 30~550℃, 升温速率 20℃/min, 氮气流速 40 mL/min, 起始分解温度和热分解峰温度由 DTG 曲线求出。

2 结果与讨论

2.1 PBS/HS 的结构鉴定

PBS/HS 的合成按下式进行:



PBS/HS(8/2) 的 FT-IR 图谱见图 1; ¹H-NMR 图谱见图 2。

图 1 中, 2946 cm⁻¹ 处为亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1715 cm⁻¹ 处为羰基的伸缩振动吸收峰, 1157 cm⁻¹ 处为酯基中 C—O 的伸缩振动吸收峰, 证明了酯基的存在, 3500 cm⁻¹ 附近未见羟基的吸收峰, 说明端基含量低, 样品具有较高的分子量。此 FT-IR 图谱与 PBS 的 FT-IR 谱图非常接近。

图 2 中, ¹H-NMR 光谱显示四个峰, 其化学位移 δ 分别为 4.05 ×10⁻⁶、2.59 ×10⁻⁶、1.67 ×10⁻⁶、1.34 ×10⁻⁶, 峰面积之比约为 5 5 5 1, 分别对应于图 3 中 1、2、3、4 所指示的亚甲基, 证明所得产物为 PBS/HS(8/2), 其组分含量与投料比相同。图 2 中在 δ 为 3.6 ×10⁻⁶ 左右(对应于分子链末端与羟基相连的亚甲基)未出现小峰, 表明分子链中端基含量低, 产物分子量大。

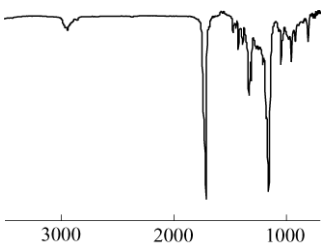


图 1 PBS/HS(8/2) 的红外谱图

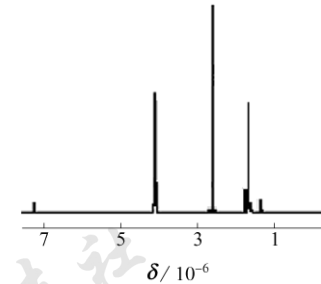


图 2 PBS/HS(8/2) 的核磁共振氢谱图

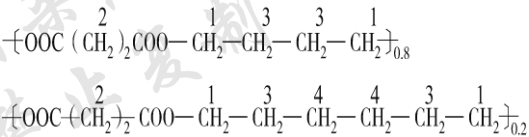


图 3 PBS/HS(8/2) 的化学结构

由图 1 和图 2 可推断, 所得产物为 PBS/HS(8/2); 二元酸和二元醇是按化学计量进行等当量反应的。同样方法测得 PBS/HS(6/4)、PBS/HS(4/6)、PBS/HS(2/8) 的 FT-IR 光谱和 ¹H-NMR 氢谱, 证实这些共聚物为预期结构。

2.2 PBS/HS 的性能

表 1 列出了 PBS/HS 的性能, 为便于比较, 将 PBS 的性能也列于表 1。

表 1 PBS/HS 系列共聚物的性能

项目	PBS	PBS/HS (8/2)	PBS/HS (6/4)	PBS/HS (4/6)	PBS/HS (2/8)
数均分子量	78 912	36 196	34 375	69 134	92 961
重均分子量	252 992	89 774	85 877	147 680	192 324
分子量分布指数	3.21	2.48	2.50	2.14	2.07
特性粘度/mL·g ⁻¹	175	115	103	156	162
产率/%	96.0	95.6	95.5	96.3	96.5
拉伸强度/MPa	37.5	28.0	19.9	8.2	17.1
断裂伸长率/%	354.5	771.2	1 028.8	1 221	1 157.6
熔点/℃	114	97	69.4	40.6	28.7
熔化热焓/J·g ⁻¹	61.8	34.6	23.7	35.2	32.4
结晶度/% ¹⁾	56.2	27.4	19.8	28.2	24.9
结晶温度/℃	75.0	66.2	19.3	7.4	-8.2
起始分解温度/℃	357.6	341.7	344.9	352.4	341.6
热分解峰温/℃	374.3	381.8	380.1	368.8	359.3

注: 1) PBS 结晶的理论熔化热焓为 110 J/g, PHS 结晶的理论熔化热焓为 135 J/g^[8], 共聚物结晶的理论熔化热焓按其组成比计算, 结晶度为实测熔化热焓与理论熔化热焓之比。

由表 1 可以看出: (1) 所合成的 PBS/HS 系列共聚物均具有较高的分子量和特性粘度, 证明了由 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图得到的分子量信息是正确的; 共聚物的分子量分布在 2.0 ~ 2.5 之间, 产率均在 95% 以上, 说明笔者采用的合成方法是成功的。 (2) 与 PBS 相比, PBS/HS 的断裂伸长率显著提高, 虽然拉伸强度下降较大, 但 PBS/HS(8/2) 的拉伸强度仍然为 28 MPa, 能够满足通常状况下的使用要求。 (3) PBS/HS 只出现一个熔点, 说明两种单元结晶在同一种晶体中, 而不出现相分离。熔点和结晶温度均随着共聚物中丁二酸己二酯(HS)单元含量的增加而逐渐降低。但 PBS/HS(8/2) 的熔点仍然为 97℃, 在通常状况下使用不会发生热变形。共聚物的结晶度显著低于 PBS, 这一方面是由于聚丁二酸乙二酯(PHS)的结晶能力差, 少量的 HS 单元将显著影响 PBS 的结晶能力; 另一方面, 共聚后分子链的规整性降低也会降低共聚物的结晶能力。结晶度降低的结果一方面使共聚物的断裂伸长率显著提高, 同时由于聚合物结晶是阻碍生物降解速度的重要因素之一, 因此, 可以预期共聚物具有比 PBS 更快的生物降解速度。 (4) PBS/HS 的热分解峰温随体系中 HS 单元的增加而略有降低; 几种不同配比的共聚物的起始热分解温度均在 340℃ 以上, 由于合成和加工温度一般都在 250℃ 以下, 所以该共聚物不易在合成和加工过程中发生热分解, 可进行安全的加工和生产。

3 结论

(1) 以丁二酸、丁二醇和己二醇为原料, 用溶液聚合合法合成了 PBS/HS, 用 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图证

明其为预期的共聚物。所合成的共聚物均具有较高的分子量和产率, 说明所采用的合成方法是成功的。

(2) 采用共聚改性降低了 PBS 的结晶度, 使其断裂伸长率显著提高, 也可以预期 PBS/HS 具有比 PBS 更快的生物降解速度。PBS/HS 具有较好的热稳定性, 可进行安全的加工与生产。

(3) 所合成的共聚物中, PBS/HS(8/2) 的综合性能最好。

参考文献

- 1 杨惠娣. 生物降解塑料开发现状与发展趋势. 中国塑料, 1996, 10 (4): 1
- 2 Takiyama E, Fujimaki T. "Binolle" Biodegradable Plastics through Chemical Synthesis. In: Doi Y, Fukuda K. Biodegradable Plastics and Polymers. New York: Elsevier Science, 1994.
- 3 Park Y H, Cho C G. Synthesis and characterization of poly[(butylene-succinate) -co-butylene terephthalate] -b-poly(tetramethylene glycol) segmented block polymer. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 2067
- 4 Montaudo G, Rizzarelli P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 305
- 5 Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, et al. Structural effects upon enzymatic hydrolysis of poly (butylenes succinate-co-ethylene succinate) s. Macromolecule, 1997, 30: 7403
- 6 Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, et al. Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 137
- 7 Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, "Bionolle", synthesized by polycondensation reaction. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 209
- 8 Vankrevelen D W, Hoftyzer P J. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Elsevier Publishing Company, 1990.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(BUTYLENE-SUCCINATE) -co-(HEXYLENE-SUCCINATE)

Sun Jie^{1,2}, Tan Huimin¹, Luo Yunjun¹, Zhang Dalun¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT High molecular weight poly(butylene-succinate) -co-(hexylene-succinate) was synthesized by direct polycondensation from succinic acid, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol in decalin, and the yields were all above 95%. The chemical structure was identified to be the expected by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The GPC tests showed all the copolymers had high molecular weight. Compared to poly(butylene-succinate) (PBS), the tensile strength of the copolymers was seriously decreased, but the breaking elongation was increased. The DSC tests showed that the crystallinity of the copolymers was lower than PBS, and the melting point, crystalline temperature of the copolymers were decreased with increase of HS unit. All the copolymers showed good thermal stability in TG analysis.

KEYWORDS poly(butylene-succinate), poly(hexylene-succinate), copolymer, direct polycondensation, crystallinity, biodegradation