

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.03.004

一种新型可降解共聚物薄膜的制备与性能研究

刘 磅, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 在氩气环境下, 以丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇和尿素为原料, 通过高温熔融缩聚和扩链反应合成了一种新型可降解丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰胺共聚物, 并用压延成膜法制备了共聚物薄膜。采用红外光谱、热重分析、差示量热扫描及万能拉力机对共聚物薄膜的结构与性能进行了表征。结果表明, 随着己二酸含量的增加, 聚合物薄膜的熔点、结晶度和结晶温度均明显下降。当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时, 共聚物大部分为无定形区域, 结晶性能大大降低, 水解速率最快, 薄膜的降解性能最好。通过调节丁二酸与己二酸添加的物质的量之比, 可使聚酯酰胺薄膜在热学性能、力学性能和降解性能之间达到一定程度的可控性。

关键词: 己二酸; 丁二酸; 1,4-丁二醇; 尿素; 缩聚

中图分类号: TQ316.4⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)03-0020-05

Preparation and Properties of a Novel Biodegradable Copolymer Film

Liu Pang, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: A novel biodegradable poly(succinic acid-adipic acid-butanediol urea) copolymer was prepared by melt phase polycondensation and chain extension reaction with succinic acid, adipic acid, 1,4-butanediol and urea as raw materials, under an atmosphere of argon gas through high temperature melt reaction. Then the copolymer film was prepared through rolling film-forming method. The structure and properties of copolymer films were identified and tested by infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and universal tensile machine. The results showed that, with the increase of adipic acid content, the melting point, crystallinity and crystallization temperature of polymer film decreased obviously. Under the condition of $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$, most part of copolymer was the amorphous region with the crystallization performance being reduced greatly, hydrolysis rate being the fastest and the degradation property of copolymer film being the best. The properties of copolymer films could be controlled effectively in thermodynamic property, mechanical property and degradation property by adjusting the ratio of adipic acid and succinic acid.

Key words: adipic acid; succinic acid; 1,4-butanediol; urea; condensation polymerization

收稿日期: 2014-03-18

作者简介: 刘 磅 (1988-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物可降解材料,

E-mail: liupang2008@163.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料与技术方面的研究,

E-mail: yjliu_2005@126.com

0 引言

聚丁二酸丁二醇酯 (poly(butylene succinate), PBS) 具有良好的生物降解性能和较好的热力学性能, 但是其结晶度较高, 分子链的柔顺性较差, 因此其均聚物的性能难以满足实际使用的要求^[1-4]。聚己二酸丁二醇酯 (poly(butylene adipate), PBA) 有着优异的生物降解性能和机械性能, 且其分子链的柔顺性较好, 但是其熔点较低, 因而影响了其作为降解材料的应用^[5-6]。若将 PBS 与 PBA 进行共聚, 合成聚(丁二酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯) (poly(butylene succinate-co-butylene adipate), PBSA), 可以综合这两种材料的优点^[7]。尿素 (urea, UR) 是一种常见且廉价的原料, 其分子结构中含有 2 个氨基 (—NH₂), 可以与共聚物中的羟基 (—OH) 和羧基 (—COOH) 反应, 生成乙酰脲或二乙酰脲等线性结构物质^[8]。

有资料报导, 将廉价的尿素取代传统的二胺类扩链剂应用于聚氨酯的合成中, 可提高树脂的强度^[9-10]。用尿素共聚改性 PBA, 由于其中的酰脲基的强极性会使得共聚物分子链中含有较多的氢键, 分子间的作用力增强, 从而可以提高聚合物的强度和热稳定性能。同时, 由于强极性的酰脲基易于吸附水分子, 会使得聚合物的降解性能增强。然而, 以尿素改性 PBA, 其熔点依然很低, 仅为 52.64 °C, 影响了其在各领域中的应用^[11]。

理论上来说, 通过 PBS 与 PBA 的共聚, 再加以尿素进行改性, 有可能改善聚酯酰脲聚合物的热力学性能与柔顺性。因此, 本文拟以己二酸 (adipic acid, AA)、丁二酸 (succinic acid, SA)、1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, BDO) 及尿素为原料, 通过熔融缩聚及扩链反应, 合成具有较高分子量的聚丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰脲共聚物, 并且制备聚酯酰脲共聚物薄膜, 同时研究丁二酸与己二酸的

对比对聚酯酰脲共聚物薄膜性能的影响。

1 试验部分

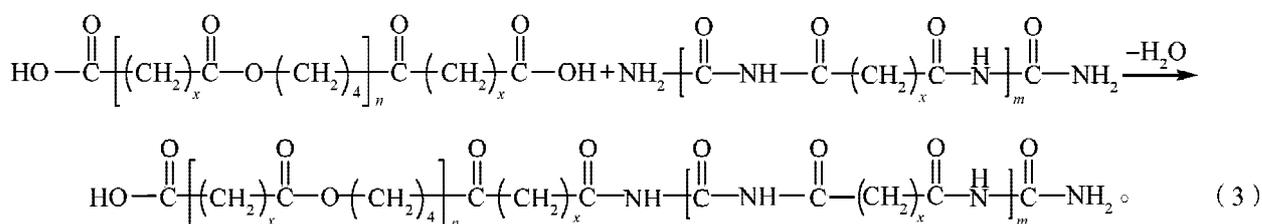
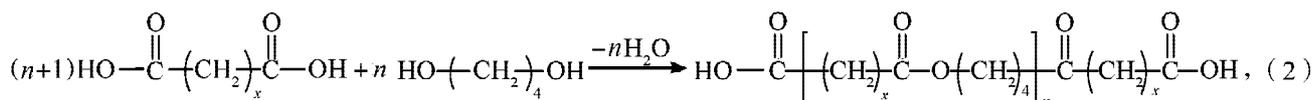
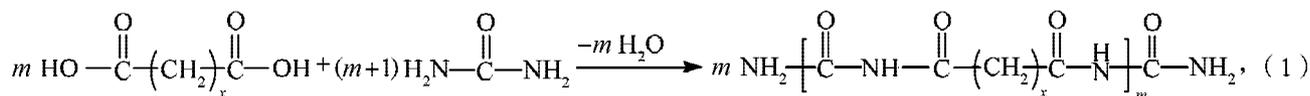
1.1 原料与仪器

己二酸、丁二酸和 1,4-丁二醇: 均为分析纯, 由天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 尿素 UR: 分析纯, 由天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 甲苯二异氰酸酯 (toluene diisocyanate (mixed), TDI): 分析纯, 由上海化学试剂研究所生产; 二丁基二月桂酸锡 (dibutyltindilaurate, DBTDL): 化学纯, 由上海三浦化工有限公司生产。

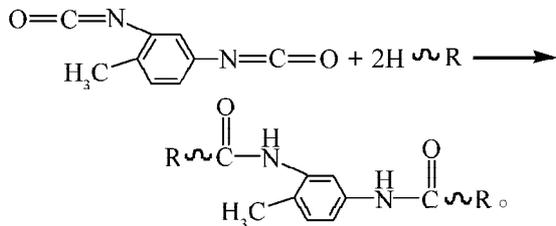
傅立叶变换红外光谱仪, NICOLET380 FT-IR 型, 由美国热电-尼高力仪器公司生产; Q50 型热重分析仪、DSC Q20 型差示量热扫描仪, 均由美国 TA 公司生产; 智能电子拉力机, WLW(L)-PC 型, 由济南兰光机电技术有限公司生产。

1.2 样品的制备

1) 预聚体的合成。首先, 将一定量的丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇、尿素以及质量分数为反应物总量的 0.6% 的催化剂, 在保持脲醇的物质的量之比为 1:5, ($n_{\text{丁二醇}} + n_{\text{尿素}}$):($n_{\text{丁二酸}} + n_{\text{己二酸}}$)=1.2:1.0 的条件下, 设置丁二酸与己二酸的物质的量之比分别为 1:0, 4:1, 2:1, 1:1, 0:1 的 5 组配比, 投入带分水器的 250 mL 三口烧瓶中, 电动搅拌, 在氩气氛围中加热至 120 °C 开始反应; 然后, 将反应体系缓慢升温至 140 °C, 反应 2 h 后降温至 130 °C, 再逐步加入尿素; 缓慢将反应液升温至 220 °C 后反应 6 h, 调节其真空度至 -0.1 MPa 并反应 3 h, 冷却后即可得 5 组预聚物产品。预聚体的合成过程可人为分为如下 3 个阶段: 二元酸与尿素的缩聚, 见式 (1); 二元酸与丁二醇的缩聚, 见式 (2); 酰脲共聚物的合成, 见式 (3)。在反应式 (1)~(3) 中, 当 $x=2$ 时, 为丁二酸参与的反应式; 当 $x=4$ 时, 为己二酸参与的反应式。



2) 扩链反应。称取一定量制备的预聚物和质量分数为10%的扩链剂TDI, 投入带分水器的250 mL三口烧瓶中; 电动搅拌反应物, 并在氩气氛围中将其加热至120 ℃, 保温2 h; 逐步升温至160 ℃, 反应2 h; 再升温至200 ℃, 然后趁热出料, 冷却后即可得到5组扩链产物。扩链反应原理如下:



其中 $\text{H} \sim \text{R}$ 为反应式(3)中的共聚产物。

3) 压延成膜。在20 cm × 20 cm表面抛光的不锈钢板上附上一层锡箔纸, 并且在其表面涂抹H201甲基硅油作为脱膜剂, 在平板硫化机上压延成膜。压膜条件如下: 硫化机上下两板的温度为140 ℃, 压力为7~10 MPa。

1.3 测试方法

1) 性能表征

利用NICOLET380 FT-IR型傅立叶变换红外光谱仪分析聚合物的化学键组成; 利用Q50型热重分析仪分析聚合物的热稳定性能, 测定时的升温速度为10 ℃/min; 利用DSC Q20型差示量热扫描仪分析聚合物的结晶性能, 测定时的升温速率与降温速率均为10 ℃/min; 利用WLW(L)-PC型智能电子拉力机, 按照GB13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》中的相关要求, 对制备的聚酯酰脲薄膜的拉伸性能进行表征。

2) 降解性能测试

采用热熔法, 将制备的聚酯酰脲薄膜切成直径为4 cm, 厚约0.1 mm的薄膜片, 质量约为0.6 g, 放入物质的量浓度为1 mol/L的NaOH溶液中, 在25 ℃下进行降解。每隔一定时间后取出样品, 用去离子水清洗, 在40 ℃的真空烘箱中干燥12 h后称量。试样的降解度以失重率来计算:

$$\text{失重率}(\%) = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\%$$

其中: W_0 为测试样品降解前的质量;

W_1 为样品降解一段时间后的质量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1所示为试验所得5组丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰脲共聚物薄膜的红外光谱图。

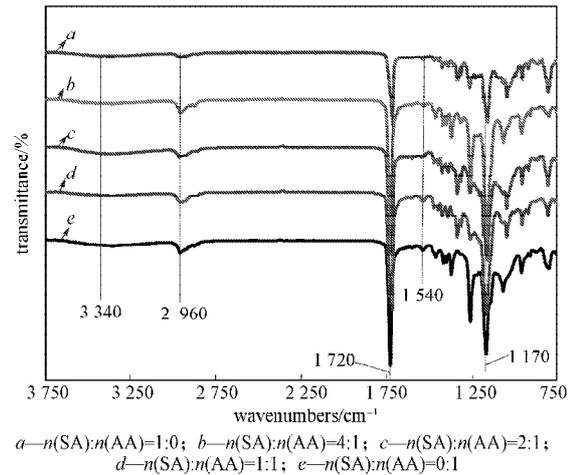


图1 聚酯酰脲共聚物的红外光谱图

Fig. 1 The IR spectra of copolymers

图1所示各聚酯酰脲共聚物的红外光谱图中, 3340 cm^{-1} 处的吸收峰归属于氨基 ($-\text{NH}_2$) 或羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动特征峰, 2960 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动特征峰, 1720 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动特征峰, 1160 cm^{-1} 处的吸收峰为酯基 ($-\text{COOC}-$) 的伸缩振动特征峰, 1540 cm^{-1} 处的吸收峰为胂胺 ($-\text{NH}-$) 的弯曲振动吸收特征峰。通过对共聚物红外光谱图的分析可知, 丁二酸、己二酸、1,4-丁二醇与尿素共聚, 生成了含聚酯链段和酰脲链段的聚酯酰脲共聚物。红外光谱图中, 3340 cm^{-1} 处的特征吸收峰不明显, 说明扩链中预聚物的端氨基、端羟基与TDI中的异氰酸根发生了反应, 聚合物扩链较好。

2.2 DSC分析

图2所示为试验所得5组丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰脲共聚物薄膜的DSC二次升温曲线, 表1列出了共聚物的DSC测试结果。

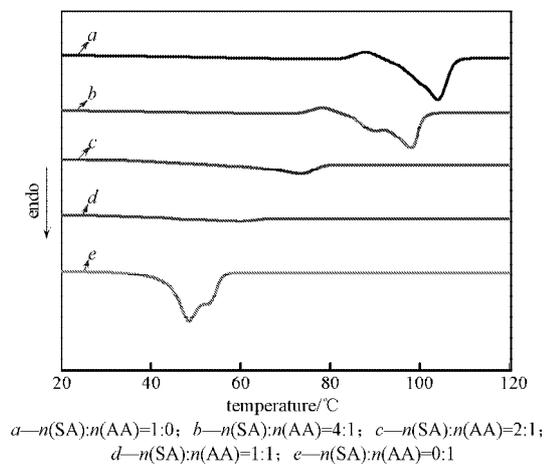


图2 聚酯酰脲共聚物的DSC二次升温曲线

Fig. 2 DSC second heating curves of copolymers

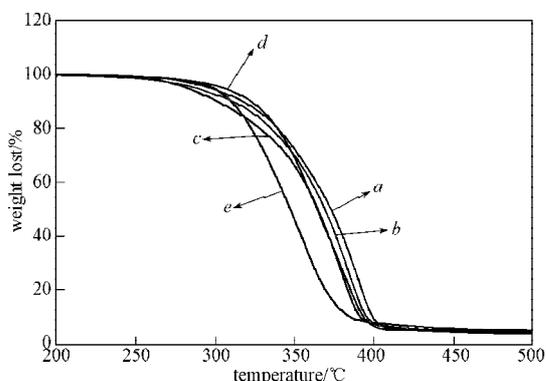
表1 聚酯酰胺共聚物的 DSC 测试结果

$n(\text{SA}):n(\text{AA})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
1:0	110.36	62.32	84.86	40.41
4:1	96.77	52.60	65.57	38.69
2:1	72.54	32.13	24.08	17.14
1:1	59.09	—	5.26	5.01
0:1	52.64	14.26	62.97	—

由图2中可以看出,随着己二酸添加的物质的量的增加,共聚物的熔点降低,且其吸热峰强度变小,宽度变大。结合表1可知,所合成的聚酯酰胺聚合物的熔点在52.64~110.36 °C范围内,并随着己二酸物质的量的增加而逐步降低,且熔融焓 ΔH_m 、结晶温度和结晶度也随之降低。这是因为,己二酸、丁二酸与丁二醇和尿素进行了无规共聚,使得共聚物分子链的结构不规整,从而大大降低了聚合物的结晶性能。当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时,所合成的聚合物在降温过程中已无明显的结晶峰,结晶温度无法确定;这时,聚合物的熔融焓只有5.26 J/g,结晶度为5.01%。这说明当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时,共聚物的结晶性能大大降低,共聚物大部分为无定形区域。

2.3 TG 分析

图3所示为试验所得5组丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰胺共聚物薄膜的TG对比图,表2为共聚物的TG测试结果。



$a-n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:0$; $b-n(\text{SA}):n(\text{AA})=4:1$; $c-n(\text{SA}):n(\text{AA})=2:1$; $d-n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$; $e-n(\text{SA}):n(\text{AA})=0:1$

图3 聚酯酰胺共聚物的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of copolymers

表2 聚酯酰胺共聚物的 TG 测试结果

$n(\text{SA}):n(\text{AA})$	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	残留量 / %
1:0	296.64	345.80	3.464
4:1	286.76	341.25	3.898
2:1	281.10	336.08	4.089
1:1	304.20	330.17	3.297
0:1	297.22	311.67	3.987

结合图3和表2可知,随着己二酸添加物质的量

增加,共聚物的分解温度逐渐降低。出现这一结果的可能原因是:在相同缩聚温度下,丁二酸的反应活性强于己二酸,从而使得到的聚合物分子量较大。当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时,共聚物热降解5%的温度最高,为304.20 °C,可能的原因是:当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时,共聚物的柔顺性大大增强,扩链时反应体系的黏度较低,反应体系受热均匀,扩链产物的分子量分布较窄,从而有较高的热降解5%的温度。

2.4 膜的力学性能

表3列出了5组丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰胺共聚物薄膜的拉伸性能测试结果。

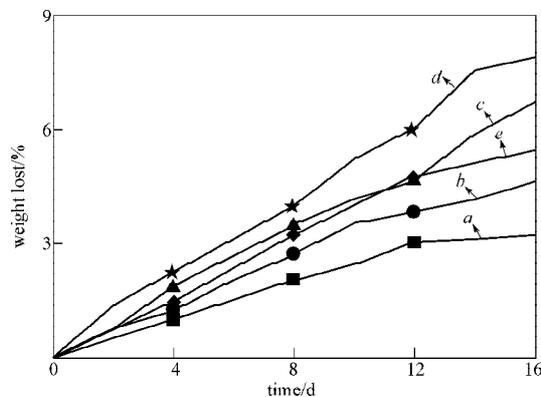
表3 聚酯酰胺共聚物膜的拉伸性能

$n(\text{SA}):n(\text{AA})$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1:0	42.46	9.05
4:1	38.22	14.10
2:1	18.93	216.00
1:1	12.40	385.00
0:1	28.36	173.00

分析表2中的数据可得出,当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:0$ 时,聚酯酰胺共聚物具有最大的拉伸强度,为42.46 MPa,但是此时其断裂伸长率最低,仅为9.05%。随着己二酸含量的增加,共聚物薄膜的拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率明显升高。这是由于己二酸分子中有6个亚甲基,比丁二酸的分子链长,柔顺性较好,从而可以改善共聚物的柔顺性,使其断裂伸长率增大。同时,由于己二酸与丁二酸、丁二醇、尿素共聚物链段的规整度较低,结晶性能较差,使得共聚物的断裂伸长率进一步增大。

2.5 降解性能

图4所示为试验所得5组丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰胺共聚物薄膜,在物质的量浓度为1 mol/L的NaOH溶液中水解时的降解性能。



$a-n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:0$; $b-n(\text{SA}):n(\text{AA})=4:1$; $c-n(\text{SA}):n(\text{AA})=2:1$; $d-n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$; $e-n(\text{SA}):n(\text{AA})=0:1$

图4 聚酯酰胺共聚物薄膜的水解降解曲线

Fig. 4 Hydrolytic degradation of copolymer films

从图4中可以看出, 丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素共聚物(图中*c, d, e*曲线)的水解降解速率比聚丁二酸-丁二醇-尿素共聚物(曲线*a*)和己二酸-1,4-丁二醇-尿素(曲线*b*)的水解降解速率高, 并且当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时, 共聚物水解的降解速率最快。这是由于降解材料的水解最初是从无定形区域开始的, 然后慢慢破坏材料的结晶结构进一步水解。由于己二酸与丁二酸、丁二醇、尿素共聚, 使得共聚物的规整度降低, 结晶性能较差, 有利于水在材料中的渗透, 从而有利于材料的水解, 提高材料的降解性能。

3 结论

选用己二酸、丁二酸、1,4-丁二醇、尿素进行共聚, 成功制备了丁二酸/己二酸-1,4-丁二醇-尿素聚酯酰胺共聚物薄膜。

表征与测试结果表明: 随着己二酸含量的增加, 聚酯酰胺共聚物的分子链规整度降低, 使得其结晶度大大下降, 且共聚物的熔点和结晶温度均下降, 当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时, 聚合物结晶度仅为5.01%; 聚合物的分解温度随着己二酸含量的增加而下降。随着己二酸含量的增加, 共聚物薄膜的拉伸强度降低, 而断裂伸长率增加。共聚物薄膜的水解降解速率随着己二酸含量的增加而增加, 当 $n(\text{SA}):n(\text{AA})=1:1$ 时, 水解速率最快, 薄膜的降解性能最好。

引入己二酸与丁二酸、1,4-丁二醇、尿素进行共聚, 通过调节己二酸与丁二酸的配比, 可以不同程度地改善聚酯酰胺分子链的柔顺性和结晶性能, 使得聚酯酰胺共聚物薄膜的热力学性能、机械性能和降解性能之间达到可控的效果。

参考文献:

- [1] 赵京波, 杨万泰. 合成生物降解性聚酯研究的进展[J]. 高分子通报, 1999(2): 12-21.
Zhao Jingbo, Yang Wantai. Development in Biodegradable Polyesters Synthesized by Chemical Methods[J]. Polymer Bulletin, 1999(2): 12-21.
- [2] Meng B, Deng J, Liu Q, et al. Transparent and Ductile Poly(Lactic Acid)-Poly(Butyl Acrylate) (PBA) Blends Structure and Properties[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(1): 127-135.
- [3] Shirahama H, Kawaguchi Y, Aludin M S, et al. Synthesis and Enzymatic Degradation of High Molecular Weight Aliphatic Polyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(3): 340-347.
- [4] Scott G. 'Green' Polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68(1): 1-7.
- [5] Pan P, Inoue Y. Polymorphism and Isomorphism in Biodegradable Polyesters[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(7): 605-640.
- [6] Gan Z, Abe H, Kurokawa H, et al. Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)(PBS) and Its Copolyesters[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(2): 605-613.
- [7] 夏西木卡马尔·买买提, 吾满江·艾利, 王永奎. 生物可降解聚丁二酸己二酸丁二醇共聚酯的合成[J]. 塑料工业, 2011, 39(4): 20-23.
Mamat Xamxikamar, Eli Wumanjiang, Wang Yonglei. Study on Synthetic Technology of Biodegradable Copolyester(1,4-Butanediol-Succinic Acid-Adipic Acid)[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4): 20-23.
- [8] 崔会旺, 杜官本. PVAc-NMA-Urea一些性能的研究[J]. 木材加工机械, 2007(4): 10-13.
Cui Huiwang, Du Guanben. Study on Some Features of PVAc-NMA-Urea[J]. Wood Processing Machinery, 2007(4): 10-13.
- [9] Becker J W. Adhesive Composition: US, US 4125522 [P]. 1978-11-14.
- [10] 郭文迅. 可降解的不饱和聚酯酰胺树脂及其合成方法: 中国, 200510032248[P]. 2005-10-13.
Guo Wenxun. Biodegradable Unsaturated Polyester Amide Urea Resin and Its Synthesis Method: China, 200510032248[P]. 2005-10-13.
- [11] 刘跃军, 谢伟, 刘亦武, 等. 尿素共聚改性聚己二酸丁二醇酯及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2): 173-177.
Liu Yuejun, Xie Wei, Liu Yiwu, et al. Properties of PBA Modified by Copolymerization with Urea[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(2): 173-177.

(责任编辑: 廖友媛)

