

# 不同二元醇制备的4种脂肪/芳香共聚酯的性能研究

韩翎<sup>1,2</sup> 祝桂香<sup>2\*</sup> 张伟<sup>2</sup> 陈伟<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院, 北京 100013)

**摘要:** 利用4种不同的脂肪族二元醇(乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇)与己二酸和对苯二甲酸二甲酯制备出4种不同脂肪/芳香比的共聚酯:(对苯二甲酸乙二醇-*co*-己二酸乙二醇)共聚酯(PETA)、(对苯二甲酸丙二醇-*co*-己二酸丙二醇)共聚酯(PPTA)、(对苯二甲酸丁二醇-*co*-己二酸丁二醇)共聚酯(PBTA)和(对苯二甲酸己二醇-*co*-己二酸己二醇)共聚酯(PHTA),并比较了它们的热性能和生物降解性能。结果表明:相同二元醇、不同脂肪/芳香物质的量比的共聚酯,随脂肪族单体含量的增加,玻璃化转变温度( $T_g$ )单调降低,熔点( $T_m$ )降低,生物降解能力增加;相同脂肪/芳香物质的量的比、不同二元醇制备的共聚酯, $T_g$ 随二元醇碳原子的增加而单调下降, $T_m$ 变化顺序为: $T_m(\text{PPTA}) > T_m(\text{PBTA}) > T_m(\text{PHTA}) > T_m(\text{PETA})$ ,1,3-丙二醇体系的共聚酯具有最佳的耐热性能;生物降解能力随二元醇单体碳原子数的增加而增加。

**关键词:** 脂肪/芳香共聚酯;二元醇;生物降解;玻璃化转变温度;熔点

**中图分类号:** TQ323.4

## 引言

生物降解材料由于可降解性而成为近年来研究的一个热点。其主要产品是脂肪族聚酯,如聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)等,但其价格高、某些性能达不到使用要求,使它们的应用受到限制。而脂肪/芳香共聚酯是将脂肪族单体和芳香族单体共聚合,相比于脂肪族聚酯,由于主链上含有芳香族单元组分,其耐热性和力学性能均有所提高,且成本有所下降<sup>[1]</sup>。就其生物降解性能而言,研究表明<sup>[2]</sup>只要芳香族单元含量控制在一定含量之下,共聚酯能完全生物降解,如BASF公司现已商品化的Ecoflex<sup>®</sup>((对苯二甲酸丁二醇-*co*-己二酸丁二醇)共聚酯(PBTA),脂肪/芳香族单体物质的量比接近于50/50)。Ecoflex<sup>®</sup>的各种性能接近于低密度聚乙烯,具有良好的韧性和附着性,并经过堆肥降解测试证明,Ecoflex<sup>®</sup>能被微生物完全降解,代谢产物为二氧化碳、水和无毒的单体组分<sup>[3]</sup>。但是,Ecoflex<sup>®</sup>是长链支化结构,这对生物降解性能有较大的影响<sup>[4]</sup>。而

本课题组使用钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ )和稀土催化剂乙酰丙酮镧( $\text{La}(\text{acac})_3$ )作为复合催化体系,制备出高分子量的线性无规脂肪/芳香共聚酯产品,具有更好的生物降解性能<sup>[5-6]</sup>。

共聚酯的主链结构不同,性能会有很大的不同<sup>[7]</sup>。脂肪族与芳香族单体共聚,脂肪族聚酯主链的规整程度被破坏,会导致共聚酯的结晶状态和结晶程度发生改变,从而造成共聚酯的热性能和生物降解性能都有所改变。本文以对苯二甲酸二甲酯(DMT)为芳香族单体,己二酸(ADP)为脂肪族单体,通过改变脂肪族二元醇的碳原子数及脂肪/芳香单体物质的量比,制备了具有不同主链结构、不同组成的线性脂肪/芳香共聚酯,并研究了不同物质的量比和不同二元醇对脂肪/芳香共聚酯热性能和生物降解能力的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

对苯二甲酸二甲酯(DMT),化学纯,北京兴津化工厂;己二酸(ADP),分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EDO),分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;1,4-丁二醇(1,4-BDO),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;1,3-丙二醇(1,3-PDO)、1,6-己二醇(1,6-HDO),分析纯,百灵

收稿日期: 2008-10-30

第一作者: 女,1979年生,博士生

\* 通讯联系人

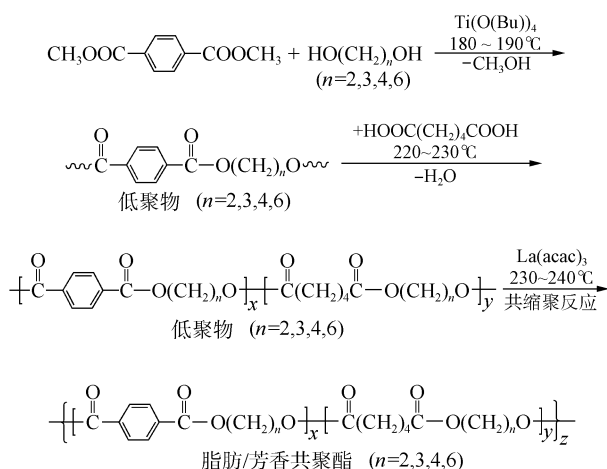
E-mail: zhuguixiang@brici.ac.cn



威化学技术有限公司; 钛酸四丁酯 ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ), 化学纯, 北京化学试剂公司; 稀土催化剂, 乙酰丙酮镧 ( $\text{La}(\text{acac})_3$ ), 实验室自制<sup>[5]</sup>。

## 1.2 共聚酯的合成

在装有机机械搅拌器、温度计和冷凝管的三口烧瓶反应系统中按一定的比例投入 DMT 和一种二元醇, 加入  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  作为催化剂, 在氮气保护下逐渐升温至  $180 \sim 190^\circ\text{C}$ , 反应至 90% 以上酯交换反应生成的甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 蒸出后, 向体系中加入 ADP, 升温至  $220 \sim 230^\circ\text{C}$ , 至反应体系 90% 以上酯化反应生成产物水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 蒸出为止 (二元酸和二元醇的物质的量比为 1:1.2)。此时, 加入稀土催化剂  $\text{La}(\text{acac})_3$ , 换减压蒸馏装置, 升温到  $230 \sim 240^\circ\text{C}$ , 逐渐调解体系的真空度 (小于 90 Pa), 进行缩聚反应几 h, 得到不同组成不同主链结构的共聚酯产品, 共聚酯合成反应过程见下式。



## 1.3 共聚酯的表征

共聚酯的分子量及其分布采用美国 Waters 公司 208 型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪测试, 流动相为四氢呋喃 (THF), 流量为  $1.5 \text{ mL/min}$ , 温度为  $30^\circ\text{C}$ , 标准试样为聚苯乙烯。

共聚酯的熔点 ( $T_m$ ) 及玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 由美国 PE 公司 Pyris-1 型差热扫描量热仪 (DSC) 测定。在  $\text{N}_2$  气氛下, 将约 5 mg 试样以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率升温到熔点以上  $20^\circ\text{C}$ , 保持 5 min 后, 降温至玻璃化温度以下  $20^\circ\text{C}$ , 再以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率升温至熔点以上  $20^\circ\text{C}$ 。

生物降解性能测试采用堆肥埋片法, 将样品压制成  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、 $(0.2 \pm 0.02) \text{ mm}$  厚的薄膜, 称重后埋入培养土, 放入恒温箱中, 温度为  $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 湿度为  $(60 \pm 5)\%$ 。定期取出试样, 洗净干燥后

称重。以失重率表征样品的生物降解能力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同脂肪/芳香共聚酯热性能的研究

#### 2.1.1 不同脂肪/芳香物质的量比对共聚酯热性能的影响

ADP 和 DMT 为二元酸, 分别同 4 种脂肪族二元醇反应: EDO、1,3-PDO、1,4-BDO 和 1,6-HDO。通过改变 ADP/DMT 的投料比 (40/60, 50/50 和 60/40), 制备出具有不同主链结构及不同组成的线性脂肪/芳香共聚酯: (对苯二甲酸乙二醇-co-己二酸乙二醇) 共聚酯 (PETA)、(对苯二甲酸丙二醇-co-己二酸丙二醇) 共聚酯 (PPTA)、(对苯二甲酸丁二醇-co-己二酸丁二醇) 共聚酯 (PBTA) 和 (对苯二甲酸己二醇-co-己二酸己二醇) 共聚酯 (PHTA)。共聚酯的重均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔点 ( $T_m$ ) 数据列于表 1。

表 1 不同投料比的 PETA、PPTA、PBTA 和 PHTA 脂肪/芳香共聚酯的分子量、分子量分布和热性能

Table 1 Molecular weight, polydispersity, and thermal properties of PETA, PPTA, PBTA and PHTA aliphatic/aromatic copolyesters obtained with different feed molar ratios

样品	$n(\text{ADP})/n(\text{DMT})$	$\overline{M}_w/10^4$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
PETA-40	40/60	5.0	1.9	16.3	163.2
PETA-50	50/50	5.8	2.9	-2.3	54.0
PETA-60	60/40	4.7	2.1	-9.9	51.4
PPTA-40	40/60	*	*	-4.5	166.0
PPTA-50	50/50	5.3	2.7	-9.9	141.5
PPTA-60	60/40	4.5	2.4	-19.8	109.9
PBTA-40	40/60	4.0	1.9	-16.4	155.0
PBTA-50	50/50	7.4	2.9	-29.0	139.3
PBTA-60	60/40	9.0	2.1	-36.4	103.4
PHTA-40	40/60	7.0	2.8	-20.1	101.8
PHTA-50	50/50	5.0	2.7	-32.6	76.0
PHTA-60	60/40	5.3	2.3	-40.2	69.3

\* 样品不溶于 THF 溶剂, GPC 无法获得数据

从表 1 可以看出, 不同脂肪/芳香物质的量比的共聚酯, 随脂肪族单体含量的增加,  $T_g$  单调减小,  $T_m$  也减小。这是因为插入到主链上的脂肪族单元作为软段增加了聚合物主链的柔顺性, 使其刚性降低, 导致耐热性下降<sup>[1,8]</sup>。



### 2.1.2 不同二元醇对共聚酯热性能的影响

对于不同二元醇单体制备的脂肪/芳香共聚酯,  $T_g$  随二元醇碳原子数的增加单调下降(表 1)。可以看出在直链的共聚酯结构单元中, 亚甲基碳原子数越多, 聚合物链越柔顺。而  $T_m$  由高变低的顺序为:  $T_m(\text{PPTA}) > T_m(\text{PBTA}) > T_m(\text{PHTA}) > T_m(\text{PETA})(\text{PETA-40 例外})$ , 这可能是因为不同的主链结构影响了共聚酯的结晶结构和结晶程度。

## 2.2 不同脂肪/芳香共聚酯生物降解性能的研究

### 2.2.1 不同脂肪/芳香物质的量比对共聚酯生物降解性能的影响

不同脂肪/芳香物质的量比的共聚酯生物降解

性能见图 1(PETA-60 样品由于呈现粘流态, 没有压制成片, 所以无生物降解数据)。从图 1 可以看出, 生物降解能力随脂肪族单体含量的增加而增加。共聚酯能发生生物降解是由于其含有水溶性且易被微生物进攻的酯键, 但决定生物降解能力的主要因素不是酯键周围本身的化学结构, 而是共聚酯主链上芳香族单元的含量。因为苯环的体积较大, 所以临近芳香族单元的酯键受到空间位阻效应不易被微生物接近攻击, 使这些酯键失去了生物降解能力, 因此, 芳香族单元含量越高, 失去生物降解能力的酯键就越多, 降解速率也就越慢<sup>[9]</sup>。

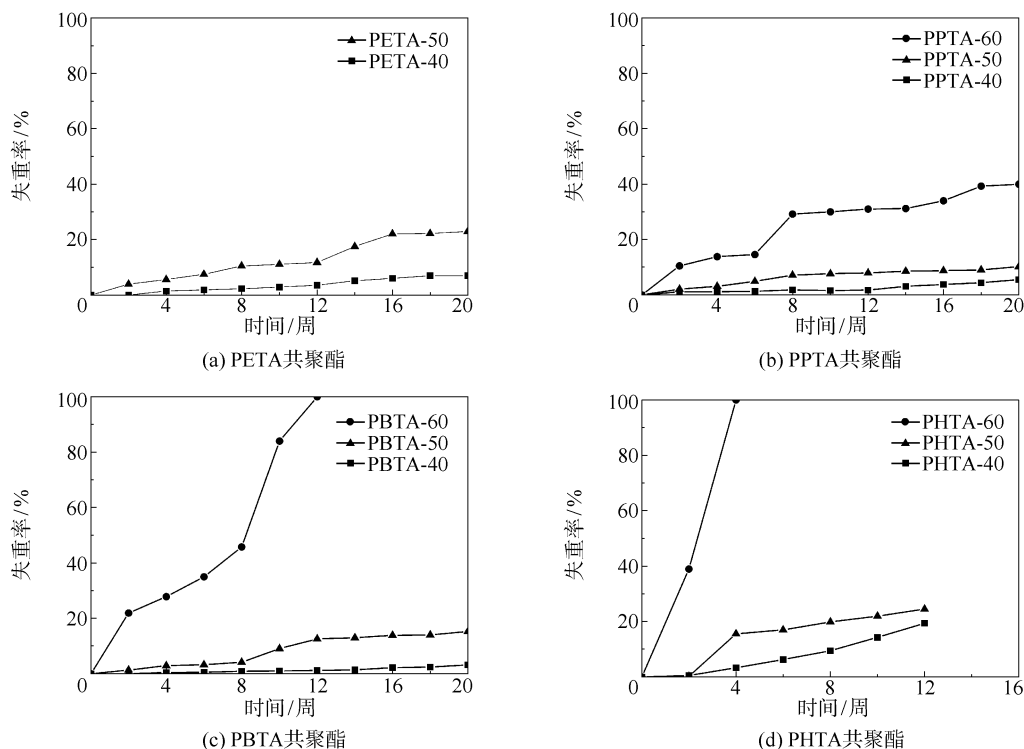


图 1 不同脂肪/芳香单体投料比的共聚酯生物降解性能比较

Fig. 1 Comparison of biodegradabilities of copolyesters obtained with different aliphatic/aromatic feed ratios

### 2.2.2 不同二元醇对共聚酯生物降解性能的影响

图 2 列出了不同二元醇单体制备的脂肪/芳香共聚酯的生物降解能力, 可以看出, 脂肪族单体摩尔分数为 40% (即芳香族单体摩尔分数为 60%) 的共聚酯, 除 PHTA-40 的生物降解速率较快, 在 20 周堆肥时间内失重率达 49.5% 以外, 其他三种共聚酯 PETA-40、PPTA-40 和 PBTA-40 在 20 周的堆肥时间内失重率不超过 7%。Muller 等<sup>[2]</sup>已经报导过当芳香族单元摩尔分数为或超过 60% 时, 共聚酯的生物降解速率很小甚至不会发生降解, 这种聚酯就不

能再称之为生物降解材料。当脂肪族单体摩尔分数为 50% 时, 除 PPTA-50 在 20 周堆肥时间内失重率只有 10.3% 外, PBTA-50 和 PETA-50 的失重率分别为 15.3 和 23.0%, 而 PHTA-50 达 61.4%。而当脂肪族单体摩尔分数达 60% 时, 共聚酯的生物降解能力明显增强, PPTA-60 在 20 周内失重率达 40%, PBTA-60 在 12 周内完全降解, 而 PHTA-60 仅在 4 周内就完全降解。共聚酯的生物降解能力不仅随脂肪族单体含量的增加而显著增加, 且不同二元醇所制备的共聚酯生物降解能力也显著不同。从图 2 可



见,除PETA外,共聚酯的生物降解能力随二元醇碳原子数的增加而增加。

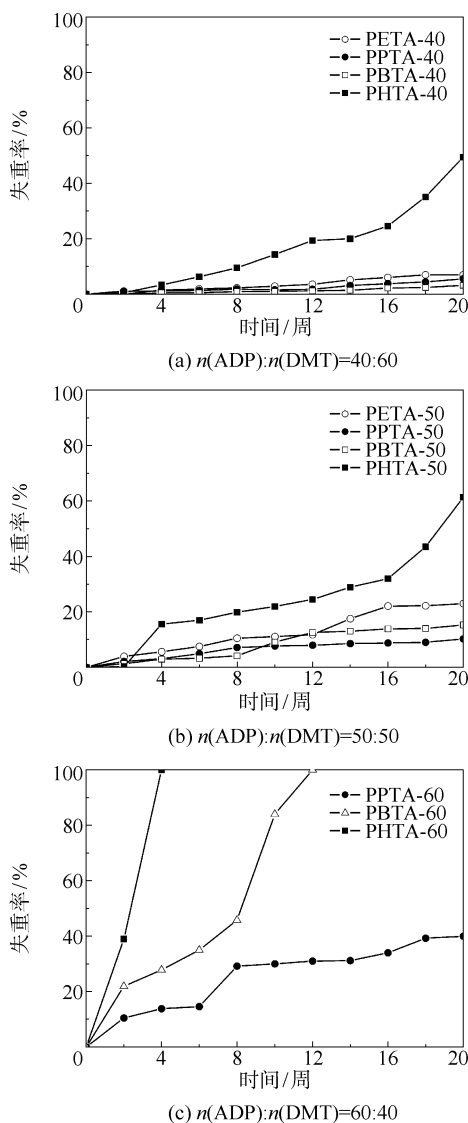


图2 不同二元醇制备的共聚酯生物降解性能比较

Fig.2 Comparison of biodegradabilities of copolyesters obtained with different diols

这种生物降解能力的变化可以用共聚酯熔点与降解发生的温度之差( $\Delta T_{mt} = |T_m - T_t|$ )来解释。共聚酯由于主链上共聚单元的插入,造成主链的规整程度较低,一般为半结晶或无定型聚合物,其熔点( $T_m$ )可以表征聚合物链段暂时离开限制它运动晶格时的能力;而降解发生的温度( $T_t$ )可以表征链段暂时和位于材料表面的微生物发生相互作用的能力(在本堆肥降解实验中  $T_t$  为定值,  $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ );因此,  $\Delta T_{mt}$  可以看成是共聚酯的链段离开晶格并与微生物发生相互作用的能力<sup>[9]</sup>。也就是说,  $\Delta T_{mt}$  越小,链段离开晶格和与微生物发生相互作用的能力

就越接近,生物降解就越易发生。从表1可以看出,对于相同脂肪/芳香物质的量比、不同二元醇体系的共聚酯来说,熔点按下列顺序递减:  $T_m(\text{PPTA}) > T_m(\text{PBTA}) > T_m(\text{PHTA}) > T_m(\text{PETA})$  (PETA-40例外),丙二醇体系的共聚酯具有最佳的耐热性能。而  $T_t$  在本实验中是一个常数 ( $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ ),故  $\Delta T_{mt}$  也按此顺序减小,生物降解能力则按此顺序增强。降解实验数据也表明共聚酯的生物降解能力基本上符合这个规律:失重率(PHTA) > 失重率(PBTA) > 失重率(PPTA)。但是PETA例外,虽然PETA的熔点最低( $\Delta T_{mt}$  最小),但其生物降解能力反而不如PHTA,这可能是因为PETA共聚酯主链上脂肪族重复单元最短,在苯环空间位阻的作用下,失去生物降解能力的酯键较多,限制了他的生物降解速率。

此外,生物降解能力的变化也可以用共聚酯的玻璃化转变温度( $T_g$ )来解释。因为  $T_g$  越低,说明其链段运动能力越强,越易和微生物发生相互作用。从表1可以看出,共聚酯  $T_g$  随二元醇碳原子数的增加而单调下降,PETA的  $T_g$  最高,因此其链段运动能力较弱,和微生物发生相互作用的几率减小,故影响了其生物降解能力。

### 3 结论

(1)随脂肪族单体含量的增加,相同二元醇、不同脂肪/芳香物质的量比的共聚酯,  $T_g$  单调减小,  $T_m$  也减小。相同脂肪/芳香物质的量比、不同二元醇制备的共聚酯,  $T_g$  随二元醇碳原子数的增加单调下降,  $T_m$  由高变低的顺序为:  $T_m(\text{PPTA}) > T_m(\text{PBTA}) > T_m(\text{PHTA}) > T_m(\text{PETA})$  (PETA-40例外),1,3-丙二醇体系的共聚酯具有最好的耐热性能。

(2)相同二元醇、不同脂肪/芳香单体物质的量比的共聚酯,生物降解能力随脂肪族单体含量的增加而增加;相同脂肪/芳香物质的量比、不同二元醇制备的共聚酯,生物降解能力随二元醇碳原子数增加而增加(PETA除外)。

**致谢** 感谢北京化工研究院乔金■教授和北京化工大学吕亚非教授对本文工作提出的指导。

### 参考文献:

- [1] Deng L M, Wang Y Z, Yang K K, et al. A new



- biodegradable copolyester poly (butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate)[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (20): 5871–5878.
- [2] Muller R J, Kleeberg I, Deckwer W D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents [J]. *Biotechnology*, 2001, 86(2): 87–95.
- [3] Witt U, Einig T, Yamamoto M, et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters; evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates [J]. *Chemosphere*, 2001, 44 (2): 289–299.
- [4] 张健飞. 对苯二甲酸二乙酯(DTP)及聚酯(PET)纤维生物降解性研究[D]. 天津: 天津工业大学纺织工程学院, 2003.
- Zhang J F. Study on biodegradation of diethylene glycol terephthalate (DTP) and polyethylene terephthalate (PET) fiber[D]. Tianjin: College of Textile Engineering, Tianjin Polytechnic University, 2003. (in Chinese)
- [5] 陈伟, 祝桂香, 陈锡荣, 等. 一种用于可降解聚酯合成的催化剂体系及其应用: 中国, 1796434A[P]. 2006-07-05.
- Chen W, Zhu G X, Chen X R, et al. Catalyst system for preparing biodegradable polyester and use of the same: China, 1796434A[P]. 2006-07-05. (in Chinese)
- [6] 陈伟, 祝桂香, 陈锡荣, 等. 可生物降解的线性无规共聚酯及其制备方法和应用: 中国, 1807485A[P]. 2006-07-26.
- Chen W, Zhu G X, Chen X R, et al. Biodegradable linear random copolyester and process for preparing it and use of the same: China, 1807485A[P]. 2006-07-26. (in Chinese)
- [7] Papageorgiou G Z, Vassiliou A A, Karavelidis V D, et al. Novel poly (propylene terephthalate-co-succinate) random copolymers: Synthesis, solid structure, and enzymatic degradation study[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (5): 1675–1684.
- [8] Tserki V, Matzinos P, Pavlidou E, et al. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(2): 367–376.
- [9] Mueller R J. Biological degradation of synthetic polyesters-enzymes as potential catalysts for polyester recycling[J]. *Process Biochemistry*. 2006, 41(10): 2124–2128.

## Properties of four aliphatic/aromatic copolyesters based on different diols

HAN Ling<sup>1,2</sup> ZHU GuiXiang<sup>2</sup> ZHANG Wei<sup>2</sup> CHEN Wei<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029;

2. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing, 100013, China)

**Abstract:** Linear aliphatic/aromatic copolyesters have been synthesized. using dimethyl terephthalate, adipic acid and four diols (ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol) with different aliphatic/aromatic feed molar ratios. The thermal properties and biodegradabilities of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene adipate) (PETA), poly(propylene terephthalate-co-propylene adipate) (PPTA), poly(butylene terephthalate-co-butylene adipate) (PBTA) and poly(hexylene terephthalate-co-hexylene adipate) (PHTA) were studied. For copolyesters prepared from the same diol but with different feed molar ratios, the glass transition temperature ( $T_g$ ) decreased monotonically and both the melting temperature ( $T_m$ ) and biodegradabilities increased with increasing content of aliphatic unit. As far as copolyesters with the same aliphatic/aromatic feed molar ratios but prepared from different diols are concerned, the biodegradabilities increased and  $T_g$  decreased with the increasing number of carbon atoms in the aliphatic diol. The value of  $T_m$  was found to decrease in the order  $T_m(\text{PPTA}) > T_m(\text{PBTA}) > T_m(\text{PHTA}) > T_m(\text{PETA})$ , indicating that PPTA has the best thermal properties.

**Key words:** aliphatic/aromatic copolyester; diol; biodegradability; glass transition temperature; melting temperature