论文

微观结构与生物降解性能可控的热塑性 聚酯弹性体

杨丽博^①, 崔泉德^①, 王庆国^{①②*}^① 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042;^② 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042

* E-mail: qwang@qust.edu.cn

收稿日期: 2015-12-31; 接受日期: 2016-02-23; 网络出版日期: 2016-04-15

国家自然科学基金(批准号: 51373085)、山东省自然科学基金(批准号: ZR2012EMM011)、山东省高等学校科技计划(编号: J13LA09)和绿色轮胎与橡胶协同创新课题(编号: 2014GTR0006)资助项目

摘要 应用富马酸、癸二酸、丁二酸、丙二醇和丁二醇等为原料, 采用熔融缩聚和扩链方法合成具有可生物降解性能的热塑性聚酯弹性体(BTPE), 红外谱图(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)等实验结果表明, BTPE 大分子由结晶性的硬段聚酯结构和非结晶性的软段聚酯结构嵌段而成, 原子力显微镜(AFM)照片显示了 BTPE 中硬段相区与软段相区的微观形貌. BTPE 具有良好的机械性能, 拉伸强度可达 13 MPa, 断裂伸长率在 800% 以上; 差示扫描量热(DSC)和热重分析(TGA)的结果表明, BTPE 具有良好的热性能, 热分解温度高于 300℃, 熔点(T_m)超过 100℃; 在脂肪酶溶液中, BTPE 的降解性能随分子结构中的软段聚酯含量增加而增大.

关键词 热塑性弹性体, 聚酯, 微观结构, 生物降解性, 生物基

1 前言

热塑性聚酯弹性体(BTPE)作为一种兼备橡胶和塑料特性的新材料, 具有易于加工成型、可回收利用、机械性能优越、使用温度范围较宽、耐化学药品和溶剂腐蚀等优点, 已受到人们的广泛青睐^[1-5]. 但是, BTPE 的制备原料多是来源于化石资源的芳香族化合物, 如应用聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等芳香族聚酯为硬段来制备 BTPE^[6-8]. 另外, 应用芳香族化合物原料制备的 BTPE 也具有降解

性能差的缺点. 如何改善 BTPE 的降解性能, 同时减少对不可再生资源的利用, 已成为当前高分子材料研究领域的一个重要课题.

众所周知, 以农作物等植物为主的生物质资源具有极其丰富的储量, 也是人们赖以生存的重要资源. 由生物质资源制备的生物基单体或聚合物也具有低污染、低成本和可降解等优点^[9-11]. 近年来, 应用生物质资源制备生物基高分子材料已成为高分子领域的一个研究热点^[12-17].

本文应用丁二酸、癸二酸、富马酸、1,4-丁二醇

引用格式: 杨丽博, 崔泉德, 王庆国. 微观结构与生物降解性能可控的热塑性聚酯弹性体. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 579-585
Yang L B, Cui Q D, Wang Q G. Thermoplastic polyester elastomer with controllable microstructure and biodegradability (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 579-585, doi: 10.1360/N092015-00367

和 1,3-丙二醇为原料, 先采用熔融缩聚方法分别合成非结晶性软段聚酯预聚体(PE-soft)、结晶性硬段聚酯预聚体(PE-hard), 然后利用扩链方法将非结晶性聚酯链段和结晶性聚酯链段嵌段而成 BTPE 大分子, 并研究影响 BTPE 的机械性能、热性能和降解等性能的因素及作用机制。目前, 二元酸、二元醇试剂大都能够通过生物转化技术制备而成, 本文的研究将为开发环保型、功能性生物基高分子材料提供新的思路。

2 实验部分

2.1 试剂

富马酸, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司; 丁二酸, 分析纯, 天津市博迪化工股份有限公司; 癸二酸, 分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司; 1,3-丙二醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 1,4-丁二醇, 分析纯, 天津市博迪化工股份有限公司; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 工业级, 万华化学集团有限公司; 对甲苯磺酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯仿, 分析纯, 烟台三和化学试剂有限公司; 无水甲醇, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 脂肪酶, 食品级, 2 万 U/g, 河南鑫宇食品添加剂有限公司; 混合磷酸盐(pH 缓冲剂), 分析纯, 上海雷磁创益仪器仪表有限公司。

2.2 仪器及设备

VERTEX70 型傅里叶红外光谱分析仪(德国 Bruker 公司); AVANCE 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 内径为 0.38 mm 的乌氏黏度计(浙江台州市椒江玻璃仪器厂); 204F1 型差示扫描量热仪(德国耐驰公司); 209F1 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司); AI-7000 型电子拉力机(台湾高铁科技股份有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 PE-hard 的合成

将丁二酸和 1,4-丁二醇按照 1:1.15 加入 500 mL 的四口瓶内, 在常压、氮气保护条件下由 140℃ 逐渐升温至 200℃ 进行酯化反应, 不断馏出水分, 直至该反应中产生的水分达到理论出水量的 90%, 结束酯

化反应; 然后经逐步减压后, 在 220℃, 5 kPa 以下的高真空状态下进行缩聚反应, 直至反应体系中的酸值基本保持不变, 结束反应。将产物溶于三氯甲烷中, 用甲醇沉淀, 干燥后得到提纯产物, 进行测试。

2.3.2 PE-soft 的合成

合成工艺同 2.3.1 节, 起始反应温度更换为 160℃。按照 1,3-丙二醇/1,4-丁二醇为 1:1, 丁二酸/癸二酸为 1:1, 富马酸占二元酸摩尔分数的 30%, 醇酸比为 1.14:1 进行投料合成 PE-soft。

2.3.3 BTPE 的合成

将 PE-soft 和 PE-hard 两种聚酯预聚体分别按照软段含量为 70wt%, 80wt% 和 90wt% 进行投料, 将其加入 250 mL 的四口瓶内, 在 120℃, 氮气保护条件下熔融后, 加入一定质量的 MDI 作为扩链剂, 经逐步减压后, 在 5 kPa 以下的高真空状态下进行扩链反应。将产物溶于三氯甲烷中, 用甲醇沉淀, 干燥后得到提纯产物 BTPE-1, BTPE-2 和 BTPE-3, 并对其进行测试。

2.4 性能测试

1) 红外测试。测试采用 ATR 采样, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描波数范围为 4000~600 cm^{-1} 。

2) 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)。测试频率为 300 Hz, 温度为 300 K, 以四甲基硅烷为内标, 氘代氯仿为溶剂。

3) 黏度测试。采用乌氏黏度计测试, 实验所用的溶剂为三氯甲烷。

4) 力学性能测试。拉伸性能按 GB/T528-1998 测定, 拉伸速度为 200 mm/min。硬度按 GB/T 531-1992 测定。

5) 热性能测试。玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)采用差示扫描量热仪测试, 条件为: 由室温升温至 180℃, 等温 5 min, 降温至 -80℃, 再升温到 180℃, 升降温速率均为 10℃/min, 氮气气氛, 流速为 50 mL/min。热稳定性采用热重分析仪测试, 条件为: 室温至 800℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气气氛, 流速为 50 mL/min。

6) 降解性能测试。取干燥后大小为 1 cm×1 cm×2 mm 的样品, 在 37℃ 的条件下进行脂肪酶溶液降解, 测试降解前后样品的质量损失率。脂肪酶溶液的配制: 将 10 mg 的脂肪酶溶解在 10 mL, pH 为 6.86 的混

合磷酸盐溶液(0.025 mol/L)中配制而成。

3 结果与讨论

3.1 BTPE 的结构表征

3.1.1 BTPE 的红外谱图(FTIR)分析

图 1 为 PE-hard, PE-soft 及由 PE-hard 和 PE-soft 聚合成的 BTPE-1 的 FTIR 图. 对比三者发现, 与 PE-soft 和 PE-hard 不同, BTPE 的 FTIR 谱图中, 在 3500 cm^{-1} 左右的 -OH 特征峰峰面积明显降低, 说明异氰酸酯与 -OH 封端的聚酯预聚体发生了扩链反应, 反应消耗了聚酯预聚体中大量的 -OH; 1594 cm^{-1} 处出现的芳环中 C=C 的伸缩振动峰, 也证明 BTPE 分子链中含有 MDI 的芳环结构; 此外, BTPE 的 FTIR 谱图中, 在 3356 和 1531 cm^{-1} 处出现了 N-H 伸缩振动吸收峰, 表明有 $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -与 -OH 反应后生成了新的 N-H 基团. 以 2930 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 吸收峰为内标峰, 在 BTPE 谱图中, 1153 cm^{-1} 处的 C-O-C 吸收峰和 1713 cm^{-1} 的 C=O 吸收峰明显增强, 表明合成 BTPE 的分子结构中含有大量的酯基. 由此可以推断, 扩链反应主要为异氰酸酯基($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)与端羟基的反应, 反应后生成含有氨基键($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)的共聚物. 此外, 在 BTPE 谱图中无 2260 cm^{-1} 处的 $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -吸收峰, 表明反应物聚酯预聚体中的 -OH 过量, MDI 中的 $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -官能团已全部参与反应.

3.1.2 BTPE 的 ^1H -NMR 分析

图 2 为 PE-hard, PE-soft 及以二者为原料合成

图 1 (网络版彩图)PE-hard, PE-soft 及 BTPE 的 FTIR 图

图 2 (网络版彩图)PE-hard, PE-soft 及 BTPE 的 ^1H -NMR 分析图

BTPE 的 ^1H -NMR 分析图. 对比三者可以发现, 与 PE-hard, PE-soft 不同, BTPE 的 ^1H -NMR 谱图中出现了峰 $m(\delta=7.1\text{ ppm})$ 、峰 $n(\delta=7.3\text{ ppm})$ 和峰 $l(\delta=3.9\text{ ppm})$, 此三者分别为亚氨基中氢的共振吸收峰, 苯环中氢的共振吸收峰以及 2 个苯环之间所连接的亚甲基中氢的共振吸收峰, 表明合成产物中具有异氰酸酯结构; 而谱图中其他共振吸收峰基本上与 PE-soft 和 PE-hard 谱图中出现的共振吸收峰重合或仅发生了小幅度的偏移, 综上所述, PE-soft, PE-hard 与 MDI 发生扩链反应, 生成了共聚物. 由此推断 BTPE 的合成路线反应式如下:

3.1.3 BTPE 的特性黏数

本文以特性黏数表征 BTPE, PE-soft, PE-hard 的分子量大小. 表 1 是由相同的 PE-soft 和 PE-hard 按不同比例合成的几种 BTPE 的特性黏数. 当 BTPE 中的 PE-soft 含量由 70wt% 增加到 90wt%, PE-hard 含量由 30wt% 减小到 10wt% 时, 对应的 3 种 BTPE 的特性黏数都保持在 77 mL/g 附近, 数值变化不大, 表明在相同的合成工艺下, BTPE 中的软段聚酯含量对其分子量的影响较小.

3.2 BTPE 的微观形态结构

图 3 为 3 种不同软段、硬段比例的 BTPE 的原子力显微镜(AFM)相图. 由图中可以看出, 实验制备的

表 1 几种 BTPE 的特性黏数

样品名称	PE-soft 含量(wt%)	特性黏数(mL/g)	PE-soft 特性黏数(mL/g)	PE-hard 特性黏数(mL/g)
BTPE-1	70	76.9±1.8	35.73±1.5	30.77±1.3
BTPE-2	80	77.8±2.0	35.73±1.5	30.77±1.3
BTPE-3	90	75.7±2.1	35.73±1.5	30.77±1.3

图 3 (网络版彩图)不同 PE-soft 含量 BTPE 的 AFM 二维相图和三维相图
(a), (a') 70wt%, (b), (b') 80wt%, (c), (c') 90wt%. (a)~(c) 二维相图; (a')~(c') 三维相图

BTPE 具有明显的两相结构; 其中, 硬段的内聚能高、模量大, 对应图中的凸起部分; 而软段则对应图中凹陷部分. 另外对比图 3(a)~(c)可知, 随着软段含量的升高, 硬段与软段之间的界面越来越清晰, 相畴变大, 相分离越加明显.

3.3 BTPE 的力学性能

表 2 为几种 BTPE 的力学性能. 结合表 1 可知, 对于分子量相近的几种 BTPE, BTPE 中的软段含量对其力学性能影响较大. BTPE 中的软段聚酯含量由 70wt% 增加到 90wt% 时, BTPE 的拉伸强度由 13.2

MPa 降低到 3.7 MPa, 其硬度也逐渐下降, 断裂伸长率分别增加了 40% 和 22%.

这是因为, BTPE 中的硬段聚酯结构容易发生取向结晶, 以该“结晶区”为中心, 无定型状态的软段聚酯围绕在结晶区周围, 形成了 BTPE 材料的物理“交联点”. 在外力作用下, 结晶区的拉伸强度高于无定型区, 断裂伸长率小于无定型区. 所以, 随着 BTPE 中软段聚酯含量的升高, 相对硬段聚酯含量降低, 链段取向结晶能力减弱, 表现为 BTPE 的拉伸强度降低. 同时, 随着结晶相的比例(或结晶点数目)减少, 由结晶点构成的网络“交联点”密度也变小, 其对周围无定型软段聚酯的束缚减弱, 表现为 BTPE 的较大断裂伸长率.

3.4 BTPE 的热性能

3.4.1 BTPE 的 T_g 和 T_m

图 4 为上述 3 种 BTPE 的差示扫描量热(DSC)升

表 2 几种 BTPE 的力学性能

样品名称	PE-soft 含量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	硬度 (A)
BTPE-1	70	13.2±1.9	827±35	91
BTPE-2	80	8.9±1.6	1155±51	85
BTPE-3	90	3.7±1.2	1012±68	82

图 4 (网络版彩图)PE-soft 含量对 BTPE 的热性能的影响

温曲线. 可以看出, 几种 BTPE 的 T_g 在 -36°C 左右, T_m 在 100°C 以上, 且随着软段含量的增大, 其 T_g 和 T_m 均逐渐降低, 其熔融焓也随之降低. 这是由于 BTPE 的 T_g 及 T_m 取决于软段和硬段的共同作用, 其中软段的分子链柔性较好, 结晶度较低, 分子链相对运动比较容易, 因此随着其含量的增加, 合成的产物的分子链柔性增加, 链段在较低的能量下就能够发生运动, 对应 T_g 降低. 另外, 由于软段含量的增加, 共聚酯的分子链规整度降低, 结晶能力下降, 因此其熔融焓和 T_m 也有所下降.

同时, 由图 4 看出, 70wt% 和 80wt% 软段聚酯含量的 BTPE 样品在 T_g 和 T_m 之间出现了明显的放热峰. 该放热峰可解释为 BTPE 样品在升温过程中出现的冷结晶峰. BTPE 样品的冷结晶程度与其硬段含量有关; 硬段聚酯含量越大, 冷结晶度越大, 这是因为, 在 BTPE 样品由高温至低温的急剧冷却过程中, BTPE 样品的硬段部分来不及取向结晶. 当无定型状态的 BTPE 再次从低温吸热升温时, 处于无序状态的硬段分子发生取向, 从而出现冷结晶放热现象.

3.4.2 BTPE 的热稳定性

图 5 为 BTPE-1, BTPE-2 和 BTPE-3 三种样品的热重分析(TGA)/微商热重分析(DTGA)曲线. 由图 5 可以看出, 合成的 BTPE 具有典型的碳链高分子材料的分解特征, 具有较高的初始分解温度(T_d)(358.6, 360.1, 360.5°C), 说明合成的 BTPE 具有良好的热稳定性. 在 300°C 之前, BTPE 样品中存在的少量水分以及部分残留小分子物质挥发, BTPE 样品出现较小的

图 5 (网络版彩图)BTPE-1(a), BTPE-2(b)和 BTPE-3(c)的 TGA/DTGA 曲线

失重率; 在 $300\sim 350^\circ\text{C}$, BTPE 样品缓慢失重; 在 $350\sim 500^\circ\text{C}$, BTPE 样品具有较高的失重率, 且在 390°C 附近具有最大失重率. BTPE 的良好热稳定性, 为其工业化成型加工提供了条件.

3.5 BTPE 的降解性能

图 6 为几种不同软段聚酯含量的 BTPE 的降解损失率变化曲线. 可以看出, BTPE 具有良好的降解性能, 在脂肪酶溶液中的降解损失率随降解时间增加而呈明显增大的趋势. 降解时间为 20 d 时, 降解损失率为 16.8%, 25 d 时的降解损失率为 22.9%; 且随着 BTPE 中软段聚酯含量的升高, BTPE 的降解损失率逐

图6 (网络版彩图)软段聚酯含量对 BTPE 降解性能的影响

渐增大。可能的原因是, BPTE 中的软段聚酯含量的升高使得硬段聚酯含量相对降低, 聚合物分子链柔性增大, 结晶度降低, 同时由硬段聚酯所形成的交联

点减少, 脂肪酶更容易渗透入分子内部, 从而造成相同时间内其降解程度加大。

4 结论

以二元醇、二元酸等单体为原料, 通过熔融缩聚和扩链方法能够成功合成由结晶性聚酯链段结构与非结晶性聚酯链段结构嵌段而成的可生物降解的 BTPE。BTPE 的 T_g 在 -35°C 左右, T_m 高于 100°C , T_d 在 300°C 以上; 其拉伸强度可达 13 MPa, 断裂伸长率在 800% 以上, 硬度在 82~90 A; BTPE 在脂肪酶溶液中的降解损失率随其非结晶性软段聚酯含量的增加而增大。本论文也为研究开发由生物基二元醇、二元酸制备的生物基高分子材料提供了新的研究思路。

参考文献

- Spontak R J, Patel N P. Thermoplastic elastomers: Fundamentals and applications. *Curr Opin Colloid In*, 2000, 5: 333–340
- Söntjens S H M, Renken R A E, van Gemert Gaby M L, et al. Thermoplastic elastomers based on strong and well-defined hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, 2008, 41: 5703–5708
- Bishop J P, Register R A. Thermoplastic elastomers with composite crystalline-glassy hard domains and single-phase melts. *Macromolecules*, 2010, 43: 4954–4960
- Legge N R, Holden G, Schroeder H E. Thermoplastic elastomers: A comprehensive review. In: *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*. Cincinnati: Hanser Publisher, 1987. 574
- Deschamps A A, Claese M B, Sleijster W J, et al. Design of segmented poly (ether ester) materials and structures for the tissue engineering of bone. *J Control Release*, 2002, 78: 175–186
- Striebeck N, Fakirov S. Three-dimensional chord distribution function SAXS analysis of the strained domain structure of a poly (ether ester) thermoplastic elastomer. *Macromolecules*, 2001, 34: 7758–7761
- Jelinski L W, Dumais J J, Schilling F C, et al. Solid state ^{13}C NMR studies of polyester thermoplastic elastomers. In: *NMR Spectroscopy: New Methods and Applications*. Washington DC: ACS Publications, 1982. 345–360
- Striebeck N, Sapoundjieva D, Denchev Z, et al. Deformation behavior of poly (ether ester) copolymer as revealed by small- and wide-angle scattering of X-ray radiation from synchrotron. *Macromolecules*, 1997, 30: 1329–1339
- Williams C K, Hillmyer M A. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym Rev*, 2008, 48: 1–10
- Rathi R C, Zentner G M, Jeong B. Biodegradable low molecular weight triblock poly (lactide-co-glycolide) polyethylene glycol copolymers having reverse thermal gelation properties. US Patent 6117949. 2000
- Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym Int* 1998, 47: 89–144
- Himmel M E, Ding S Y, Johnson D K, et al. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science*, 2007, 315: 804–807
- Guo W S, Shen Z L, Guo B C, et al. Synthesis of bio-based copolyester and its reinforcement with zinc diacrylate for shape memory application. *Polymer*, 2014, 55: 4324–4331
- Kang H L, Hu X R, Li M Q, et al. Novel biobased thermoplastic elastomer consisting of synthetic polyester elastomer and polylactide by *in situ* dynamical crosslinking method. *RSC Adv*, 2015, 5: 23498–23507
- Chen G, Patel M K. Plastics derived from biological sources: present and future: A technical and environmental review. *Chem Rev*, 2011,

112: 2082–2099

- 16 Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. *Appl Microbiol Biot*, 2006, 69: 627–642
- 17 Parikka M. Global biomass fuel resources. *Biomass Bioenerg*, 2004, 27: 613–620

Thermoplastic polyester elastomer with controllable microstructure and biodegradability

YANG LiBo¹, CUI QuanDe¹ & WANG QingGuo^{1,2}

¹ School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

² Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao 266042, China

Some aliphatic dibasic acid and dibasic alcohol were applied to synthesize the soft prepolyester and hard prepolyester by melting polycondensation, followed with chain extender methods to fabricate a series of biodegradable thermoplastic polyester elastomer (BTPE), which was identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and atomic force microscope (AFM). Experimental results showed that the BTPE has good mechanical properties with tensile strength up to 13 MPa while the elongation at break above 800%; the BTPE has good thermal stability with thermal decomposition temperature over 300°C and its melting point (T_m) over 100°C. Notably, the BTPE has good degradation properties, and the degree of degradation in lipase solution increases with the content of soft polyester increasing.

thermoplastic elastomer, polyester, microstructure, biodegradability, bio-based

doi: 10.1360/N092015-00367