

聚己二酸乙二酯的合成及其与聚乳酸的共混研究

赵丽芬, 李 建, 张 军

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266510)

摘 要: 分别采用对甲苯磺酸与钛酸丁酯两种催化剂, 通过缩聚反应制备了脂肪族聚酯——聚己二酸乙二酯 (PEA)。研究了催化剂的种类和用量对 PEA 分子量的影响, 考察了 PEA 样品对聚乳酸力学性能的改性效果。结果表明, 两种催化剂用量相同时, 钛酸丁酯的催化效率高; 用钛酸丁酯做催化剂时, 最佳用量为酸的摩尔量的 1%; 用对甲苯磺酸做催化剂时, 最佳用量为酸的摩尔量的 5%; 不同分子量的 PEA 对 PLA 改性效果不同, 采用较高分子量的 PEA 与聚乳酸 (PLA) 共混, 在 PEA 含量达到 10% 之后, 可以取得较好的改性效果。

关键词: 聚己二酸乙二酯; 聚乳酸; 共混

中图分类号: TQ323

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2011)03-0072-03

Synthesis of Polyethylene Adipate and Its Blending with Polyactic Acid

ZHAO Lifen, LI Jian, ZHANG Jun

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

Abstract: The aliphatic polyester-polyethylene adipate (PEA) samples were prepared through polycondensation reaction by virtue of two kinds of catalysts. The influences of varieties and contents of catalysts on the molecular weight of PEA samples were studied. In addition, the effect of PEA samples on the mechanical property change of polyactic acid (PLA) was investigated. The results showed that the tetrabutyl titanate was more efficient than P-toluene sulfonic as the same content used. When tetrabutyl titanate was used as catalyst, the best consumption was 1% of the molar value of acids. While that of P-toluene sulfonic was 5%. PEA with higher molecular weight and blending with polyactic acid (PLA) could improve the property of PLA when its amount arrived at 10%.

Key words: polyethylene adipate (PEA); polyactic acid (PLA); blend

聚己二酸乙二酯 (polyethylene adipate, PEA) 和聚乳酸 (polyactic acid, PLA) 均属于脂肪族聚酯家族, 它们的主链均含有易水解酯键, 所以主链柔顺性好, 易被自然界存在的大量微生物或动植物体内的酶降解成低聚物或单体, 这些低聚物或单体再通过微生物的进一步作用转化成能量、二氧化碳和水。PEA 通常通过缩聚反应制备, 由于反应平衡常数较小、反应速度较慢, 必须有效控制影响反应过程的物理和化学因素, 才能促使反应平衡向产物方向移动、加快反应速率, 以得到较高分子量的反应产物。但由于受到缩聚反应条件的限制, 合成较高分子量的 PEA 非常困难。另一方面, 聚乳酸是一种已实现工业化生产的热塑性可降解材料, 其机械性能具有硬而脆的缺点。采用小分子增塑剂虽有较好的改性效果^[1-3], 但由于增塑剂毒性及易迁移的特点限制了其在诸多领域的应用。如何在保持聚乳酸的“绿色”无毒性能的同时降低其脆性是一个亟待解决的问题。采用低分子量的柔性聚合物与其共混, 是克服其脆性而又不失其“绿色”性能的一个新思路。

因此, 本研究分别采用两种催化剂合成了较低分子量可降解的 PEA, 使其与聚乳酸共混, 利用 PEA 分子链柔顺性好和短分子链的增塑作用, 对聚乳酸进行共混改性, 研究了共混物的力学性能。

收稿日期: 2010-10-14

基金项目: 山东科技大学科学研究“春蕾计划”项目 (2008AZZ801)。

作者简介: 赵丽芬 (1979—), 女, 山东泰安人, 讲师, 博士, 主要从事高分子材料的改性研究。E-mail: lfzhao2009@126.com.

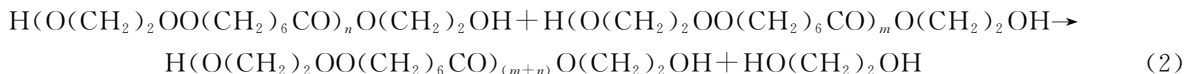
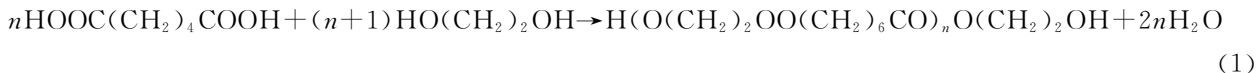
1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用原料己二酸、乙二醇、钛酸丁酯、对甲苯磺酸、三氯甲烷、甲醇均为市售分析纯试剂。其中乙二醇使用前通过减压蒸馏进行提纯处理,聚乳酸使用前采用溶解沉淀法进行提纯。

1.2 PEA 的合成

PEA 的合成是以己二酸和乙二醇为原料通过酯化和缩聚两步反应制得:



具体操作过程为:首先将按一定醇酸比称量的己二酸和乙二醇,以及适量催化剂加入三口烧瓶,连接好实验仪器,确认反应体系密封良好后打开电加热套开始加热,待物料大部分熔融后开始搅拌并开始通冷凝水。当反应温度升至 140 °C 时保温 2~3 h,使己二酸、乙二醇相互反应生成低分子聚酯。然后升温至 180~190 °C,搅拌反应 3~4 h,使缩聚反应生成的低分子产物及水逸出;当烧瓶中的水量达到理论值的 90%(或水量长时间不再增加)时,酯化反应基本结束。此时将体系温度升至 220 °C 开始保温,使聚酯的分子量不断增长,当烧瓶中得到无色(或略显黄色)的粘稠状产物时,停止反应,待温度降低后出料。

1.3 分子量的表征

将聚合物溶于氯仿中,恒温于 25±0.05 °C 条件下,用乌式粘度计测其特性粘度,根据 Mark-Houwink 方程计算粘均分子量:

$$\eta = K\bar{M}^\alpha \quad (3)$$

由于现有文献没有关于 PEA 的 K 和 α 的报导,参考文献[3]、文献[4],可借用聚对苯二甲酸乙二酯的相关参数,取 $K = 2.1 \times 10^{-2}$, $\alpha = 0.82$ 。

1.4 PEA/PLA 共混

按比例称量 PEA、PLA 样品,采用双辊开炼机在 200 °C 进行熔融共混,220 °C 平板硫化机进行压片,裁哑铃型样片,按 GB/T1040—1992 进行拉伸实验。

2 结果与讨论

2.1 PEA 的合成

据文献[5]报道,四异丙氧基钛是缩合聚合脂肪族聚酯和共聚酯的有效催化剂。本研究采用了对甲苯磺酸和钛酸丁酯两种催化剂分别合成聚己二酸乙二酯。首先考察了催化剂种类对缩聚反应的影响,在两种催化剂都为己二酸摩尔量的 1% 时得到两组样品,结果如表 1 所示。

表 1 催化剂种类对聚酯合成的影响表

Tab. 1 The influence of catalyst varieties on polyester synthesis

PEA	催化剂	时间/h	产率/%	产物粘均分子量
1	钛酸丁酯	8	79.32	7 400
2	对甲苯磺酸	10	78.98	4 800

由表 1 可知,当两种催化剂加入量均为酸摩尔量的 1% 时,用钛酸丁酯做催化剂合成 PEA 的反应耗时短,且产物的分子量较高。所以,与对甲苯磺酸相比,钛酸丁酯的催化效果较好。虽然两种催化剂的催化机理都是 H^+ 起催化作用,但钛化合物与反应物具有更强的络合作用,这有利于己二酸羧酸上的氢原子与羰基氧原子的孤对电子进行配位,增加羰基氧原子的正电性,从而起到较好的催化效果。

除了催化剂种类外,催化剂的用量是影响产物分子量的又一重要因素。本研究采用对甲苯磺酸和钛酸丁酯两种催化剂用量分别为 1%, 5%, 10% (均为催化剂与酸的摩尔量之比)进行了 3 组反应,反应时间均为 10 h,所得最终产物分子量见表 2 和表 3。

表 2 钛酸丁酯的用量对 PEA 分子量的影响表

Tab. 2 The effect of tetrabutyl titanate content on PEA molecular

PEA	催化剂与酸的 摩尔量之比/ %	产物粘均分子量
1	1	8 400
2	5	6 100
3	10	6 200

表 3 对甲苯磺酸的用量对 PEA 分子量的影响表

Tab. 3 The effect of P-toluene sulfonic acid content on PEA molecular

PEA	催化剂与酸的 摩尔量之比/ %	产物粘均分子量
1	1	4 800
2	5	6 800
3	10	6 100

综合表 2 和表 3 可以看出,用不同种类的催化剂催化聚酯的合成时,催化剂的最佳使用量并不相同。用钛酸丁酯做催化剂时,催化剂的用量为酸的摩尔量的 1% 时所得的产物分子量较高,催化剂用量继续增加时,产物分子量并不会提高。用对甲苯磺酸做催化剂时,催化剂的用量为酸的摩尔量的 5% 时所得的产物的分子量较高。

2.2 PEA/PLA 的共混改性

选取分子量分别为 8 400, 6 800 和 4 800 的 3 种 PEA 样品与 PLA 共混,测试共混物的力学性能,如图 1 和图 2 所示。

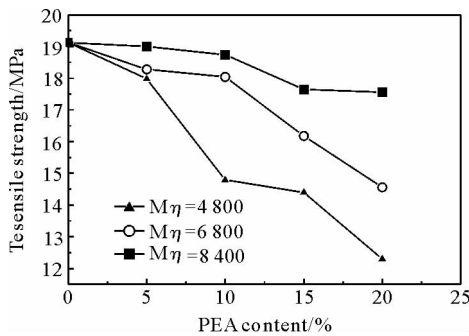


图 1 PEA 的用量对 PLA 拉伸强度的影响图

Fig. 1 The influence of PEA content on the tensile strength of PLA

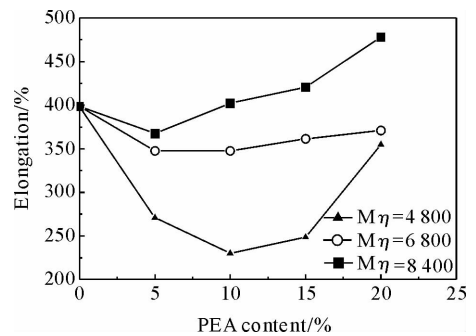


图 2 PEA 的用量对 PLA 断裂伸长率的影响图

Fig. 2 The elongation of PLA after blending with different contents of PEA

由图 1 可以看出,不同分子量的 PEA 以不同比例与 PLA 共混后,均会导致 PLA 的拉伸强度降低。共混物拉伸强度降低的幅度随加入 PEA 分子量的增加而降低。

图 2 为不同分子量的 PEA 与 PLA 共混后的断裂伸长率变化曲线。由图可见,与不同分子量的 PEA 共混后,PLA 的断裂伸长率均是先下降后升高的趋势。其中,分子量 $M_{\eta}=4 800$ 和 $M_{\eta}=6 800$ 的两种 PEA 样品在含量高于 10% 以后,虽然能提高共混物的伸长率,但仍低于均聚物 PLA 本身的性能指标。然而, $M_{\eta}=8 400$ 的 PEA 在含量高于 10% 以后,可使聚乳酸的伸长率得到明显提高。

综合图 1 和图 2 可以看出,不同分子量的 PEA 与 PLA 共混后均使 PLA 的力学性能发生改变。但使用分子量较高的 PEA ($M_{\eta}=8 400$) 试样与 PLA 共混,其拉伸强度下降幅度不大,伸长率在含量高于 10% 以后得到明显提高。这说明共混所用的 PEA 样品的分子量大小对聚乳酸的力学性能具有较为明显的影响,采用较高分子量的 PEA、以适当的比例与 PLA 共混,可以在保持 PLA 强度的基础上,提高其韧性。

3 结论

- 1) 在 PEA 的合成反应中,对甲苯磺酸与钛酸丁酯两种催化剂用量相同时,钛酸丁酯的催化效率高。
- 2) 用不同种类的催化剂催化 PEA 的合成时,催化剂的最佳使用量并不相同。用钛酸丁 (下转第 78 页)