

氨基化合物对聚碳酸 1,2-丙二酯的同时增韧和增强研究*

陈丽杰^{1,2} 秦玉升¹ 周庆海¹ 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松^{1,3}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039) (³ 中国科学院 北京 100864)

摘 要 采用非异氰酸酯路线合成了 1,6-六亚甲基二氨基甲酸羟异丙酯(BPU), 分子量为 320. 利用熔融共混方法制备了聚碳酸 1,2-丙二酯(PPC)/BPU 共混物. 研究发现 BPU 与 PPC 间有较好的相容性, 随着 BPU 含量的增加, 共混体系的起始热分解温度($T_{d,5\%}$)可分别增加 24 ~ 33℃, 共混物韧性也显著提高, 断裂伸长率最大可增至 53.4%, 为纯 PPC 的 4 倍, 且共混物的强度和模量仍维持在较高的数值; BPU 含量不超过 10 wt% 时, 可以同时实现共混体系的增韧和增强. 剪切屈服和银纹化是 PPC/BPU 体系得以增韧的最主要机理, 而空洞化现象起辅助作用.

关键词 聚丙撑碳酸酯, 增韧, 增强, 氨基化合物

自 1969 年 Inoue 等^[1]利用 CO₂ 和环氧丙烷进行交替共聚得到脂肪族聚碳酸酯以来, 二氧化碳共聚物就开始受到世界各国学术界和产业界的广泛关注. 聚碳酸 1,2-丙二酯(PPC)作为一种低成本的可降解高分子材料, 不仅可以高效固定二氧化碳(固定了 40 wt% 以上的二氧化碳), 还具有优良的气体阻隔性、透明性, 在食品和医用包装材料等方面具有重要的应用前景. 但是由于它本身玻璃化转变温度(T_g)较低, 通常在 30 ~ 40℃, 且呈无定形态, 存在低温脆性大、对热敏感及室温黏流较大、耐温性较差等诸多缺陷, 使其应用范围受到了很大制约^[2].

尽管可以通过提高分子量和立构规整度, 或加入第三单体等化学方法改性 PPC, 但过程比较复杂^[2,3], 而物理共混改性操作简便, 是改善 PPC 热学、力学性能的一个重要途径. 近年来, 已经开展了一些基于生物可降解高分子材料、无机材料等作为改性剂的研究^[4-10], 但是 PPC 与很多聚合物的相容性较差, 导致改性效果不佳.

引入分子间氢键可以改善共混物的相容性, 进而改善其热学、力学性能^[11-13]. 为此, 本文根据非异氰酸酯路线^[14]设计合成了一种羟基封端的氨基化合物, 可以与 PPC 形成较强的分子间氢键作用, 作为改性剂, 它本身无毒、可生物降解、且原料来源丰富、合成方法简单、反应条件温和, 利于大规模工业化生产. 利用该氨基化合物对 PPC 进

行增塑改性, 期望提高 PPC 的柔韧性并保持良好的透明性, 另外共混体系中强烈的氢键作用可以克服小分子增塑剂的迁移问题, 避免在长期储存或使用过程中小分子增塑剂从 PPC 中析出的问题. 本文主要考察了不同含量的氨基化合物对共混体系相容性、热学、力学性能的影响, 并详细研究了共混体系的增韧机理.

1 实验部分

1.1 原料

二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)由内蒙古蒙西高新技术集团公司提供, 经 CH₂Cl₂ 溶解乙醇沉淀纯化后的 PPC, 其 $M_n = 11.5 \times 10^4$, PDI = 2.89; 碳酸丙烯酯, 己二胺, 购于国药集团上海化学试剂有限公司, 分析纯; 其余试剂均为北京化工厂生产, 分析纯.

1.2 样品制备

1,6-六亚甲基二氨基甲酸羟异丙酯(BPU)的合成是在 N₂ 保护下, 将摩尔比为 1:3 的己二胺、碳酸丙烯酯以及适量的三乙胺、无水 CH₂Cl₂ 加入到圆底烧瓶中, 控制反应温度为 30℃, 连续搅拌下反应 12 h, 反应结束后, 过滤得到白色固体粉末, 用无水乙酸乙酯反复洗涤粗产物, 将纯化后产物在 40℃ 真空烘箱内压力为 1300 Pa 下, 干燥至恒重, 得到 BPU, 收率为 70%. 具体合成路线如图 1.

共混样品的制备是在熔融加工前, 所有样品

* 2011-04-14 收稿, 2011-05-19 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51021003)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11110

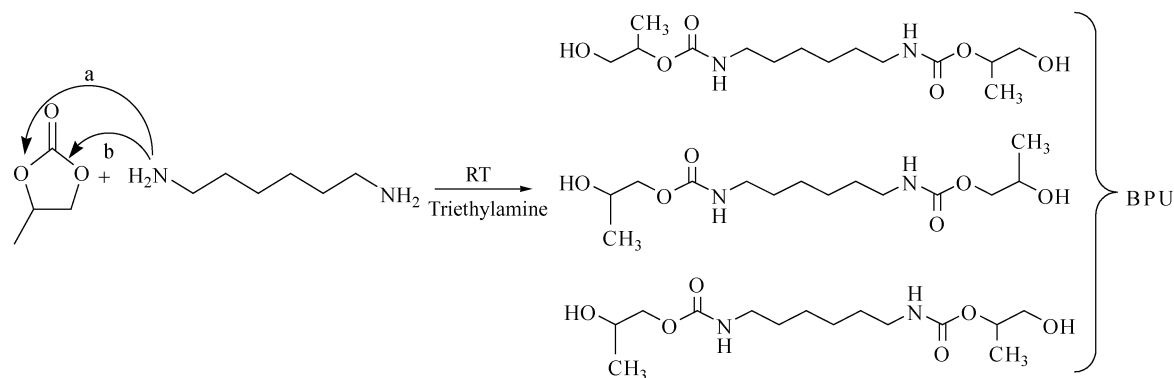


Fig. 1 Synthesis route for BPU

均置于 45℃ 真空烘箱中,压力为 1300 Pa 下,干燥 12 h,然后按所需比例分别称取 PPC 和 BPU,混合均匀后加入到哈克转矩流变仪(PolyLab RS600 德国 Haake 公司)中进行熔融共混,在 140℃ 和 60 r/min 条件下,密炼 5 min 取出,在空气中冷却,剪碎备用.在平板硫化机上,于 140℃、5 MPa 压强下,将密炼后的共混样品压成 1 mm 厚的样片,用哑铃型裁刀裁成平行部分长 25 mm、宽 4 mm 的哑铃型样条待测.

1.3 测试方法

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 用 Varian Unity-400 核磁共振谱仪在室温下测定,溶剂 CDCl_3 ,内标 TMS,观测频率 400 MHz.

样品的红外光谱(FTIR)在德国 Bruker 公司 TENSOR-27 型红外光谱仪上测定,样品用四氢呋喃溶解后在 KBr 盐片上涂膜进行测试.单光束扫描范围在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 64 次,分辨率 2 cm^{-1} .

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)在 LDI 1700 (Linear Scientific Inc. USA)上测定(正离子模式),样品用四氢呋喃溶解,基质为 1,8,9-蒽三酚.

示差扫描量热分析(DSC)使用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热分析仪测量,取 3~5 mg 样品以 10 K/min 的速度从 -50°C 加热至 150°C 后恒温 5 min,消除样品的热历史,然后用液氮迅速降至 -50°C ,再以 10 K/min 的速度升温至 150°C .所有过程均在 N_2 的保护下进行,跟踪记录测试过程中热流的变化,获得玻璃化转变温度、结晶温度、熔融温度等数据.

热失重分析(TGA)使用 Perkin-Elmer 7 型热失重分析仪测定,取 2~3 mg 样品在 N_2 气氛下,以 10 K/min 的速度从室温加热至 500°C ,得到热

失重曲线.

力学性能测试采用德国 Zwick 公司 Z010 型万能试验机进行测试,测试样条在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(50 \pm 5)\%$ 湿度状态下进行拉伸,拉伸速度为 20 mm/min,拉伸强度和断裂伸长率的数据由试验机所备计算机处理后自动给出,每组测试样品至少取 5 个测试样条,最终取平行数据的算术平均值即可.

共混物拉伸断面的观察在 XL30 ESEM FEG 型扫描电子显微镜(SEM)下进行,直接在拉伸试验后的样条断裂面上喷金进行观察.

2 结果与讨论

2.1 增塑剂的合成和表征

由于反应中碳酸丙烯酯的开环位置不同,得到的 BPU 中包含 3 种同分异构体,它们只有侧甲基位置的不同,极性几乎一致,又是脂肪族化合物,紫外吸收非常弱,因此很难通过液相色谱进行分离;而 BPU 在气化前就已经开始分解,也无法通过气相色谱进行分离,因此我们未能使 3 种同分异构体被分离开,得到纯化样品.

图 2 为 BPU 的红外谱图,可以看出 3342 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰,应该由氢键中 N—H 的伸缩振动吸收谱带与羟基的 O—H 伸缩振动吸收谱带的叠加而来; 1696 cm^{-1} 处出现的吸收峰应归属为氢键中 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动峰,而 1535 cm^{-1} 处的吸收峰应归属为氢键中 N—H 的弯曲振动吸收峰,以上 3 处吸收峰证明了 BPU 的分子结构中有氢键的存在,为了确定 BPU 具体的分子结构,我们进一步对其进行了核磁表征.

图 3 给出了 BPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,其中各个峰都得到了较好的归属,由于甲基侧基位置的不同,与叔碳相邻的亚甲基上的氢存在构象异构,导

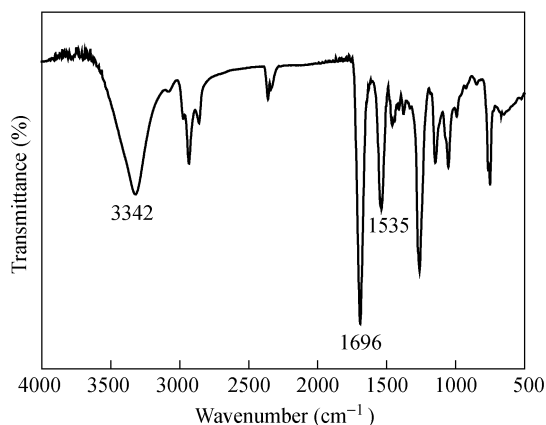


Fig. 2 FTIR spectrum of BPU

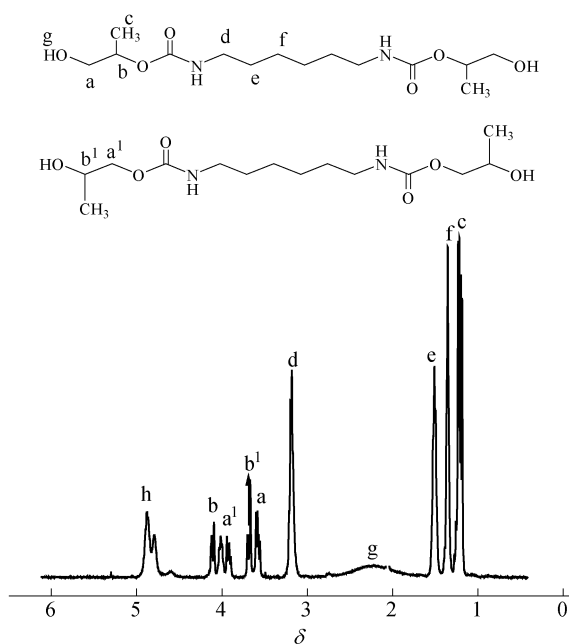
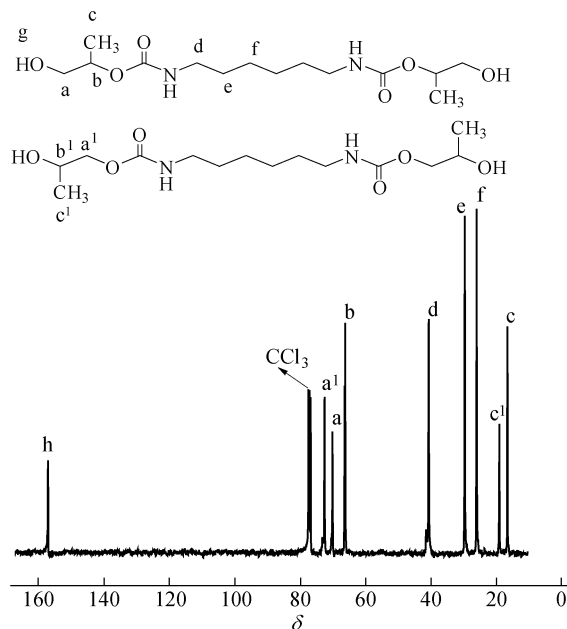
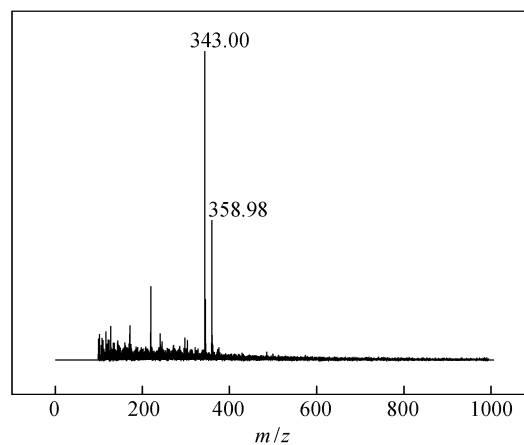
Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of BPUFig. 4 ¹³C-NMR spectra of BPU

Fig. 5 MALDI-TOF mass spectrum of BPU

致 $\delta = 3.9 \sim 4.12$ 处出现了 3 个峰, 归属为与 C—O 单键相连的叔碳和伯碳上的质子峰. 为了进一步确定 BPU 的结构, 又测定了它的 ¹³C-NMR 谱图 (如图 4), 最终各个峰得到了很好的归属, 可以确定其结构跟我们预想的一致, 根据文献 [14] 推断 3 种同分异构体比例大致为 1:1:1. 随后我们利用质谱确定了 BPU 的分子量, 得到的质谱数据为 BPU 加钠、加钾值 (如图 5), 因此 BPU 实验测得分子量也与预期 (Cal. 320.38) 吻合.

2.2 增塑 PPC 体系的热学性能研究

图 6, 图 7 分别为不同组成的 PPC/BPU 共混物和纯 BPU 的二次扫描 DSC 升温曲线, 相关数据列于表 1. 加入 1 wt% BPU 可使共混体系的 T_g 比纯 PPC 升高 2.7℃, 表明 PPC 与 BPU 之间存在一

定的氢键作用, 类似于物理交联, 限制了 PPC 分子链段的自由旋转和运动, 减小了体系的自由体积, 导致 T_g 的增加 [12]. 但当 BPU 含量增加到 3 wt%, 共混物的 T_g 比纯 PPC 降低了 1.6℃, BPU 含量增加到 10 wt% 以上时, 共混物的 T_g 几乎不再变化.

从图 7 所示的共混物的第二次扫描的 DSC 曲线上可以看到, 纯 BPU 本身是结晶的, 有单一且尖锐的熔融峰, 而所有的 PPC/BPU 共混物中都没有出现明显的熔融峰, 说明 BPU 分子很好地分散在 PPC 基质中, 它的结晶能力已经被 PPC 所破坏, 较强的分子间氢键作用又抑制了 PPC 分子链段的运动能力, 不易进行有序的排列形成结晶. 因此, BPU 与 PPC 有较好的相容性.

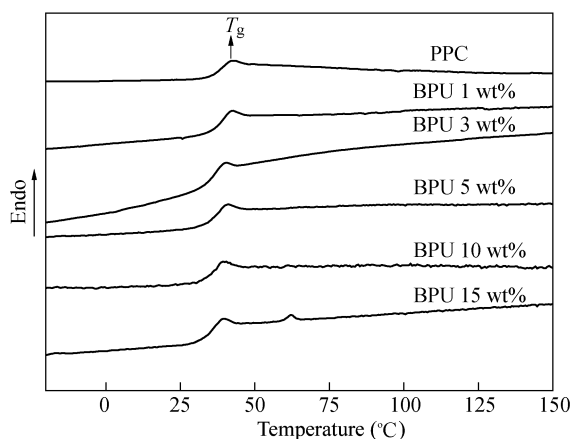


Fig. 6 DSC curves of PPC/BPU blends with various BPU contents

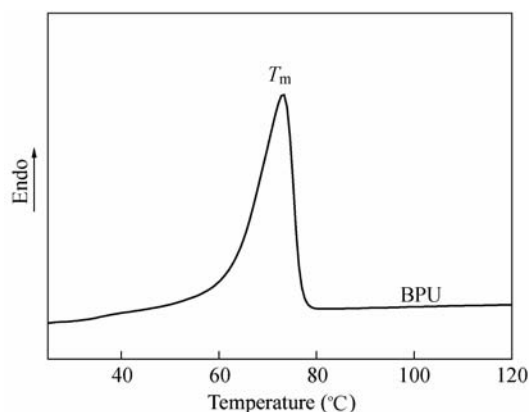


Fig. 7 DSC curve of pure BPU

Table 1 Thermal properties for pure PPC, BPU and the PPC/BPU blends

BPU ratio (wt%)	$T_{d, 5\%}$ (°C)	$T_{d, \max}^a$ (°C)	T_g (°C)
0	198.3	219.3	34.8
1	231.5	237.3	37.5
3	231.2	235.6	33.2
5	222.5	228.4	35.1
10	225.6	228.7	34.1
15	226.0	230.5	34.2
100	212.8	240.3	—

^a $T_{\max}$ is the temperature of the maximum weight-loss rate of the samples.

图 8 所示为 PPC/BPU 共混物和纯 PPC、BPU 的 TGA 曲线及其放大图, BPU 的加入使共混物的热分解温度有了显著提高. 表 1 总结了共混物和纯 PPC、BPU 的热分解温度, 纯 BPU 的 $T_{d, 5\%}$ 和 $T_{d, \max}$ 分别为 212°C 和 240°C, 而 PPC/BPU 共混物的 5% 热分解温度较纯 PPC 提高了 24 ~ 33°C, 均高于两种纯组分的 $T_{d, 5\%}$, 进一步说明 PPC 与

BPU 间存在较强的氢键作用, 阻碍了 PPC 分子链的无规断链降解和解拉链降解的过程. 此外, 所有比例的共混物的 $T_{d, \max}$ 也都有所提高, 分别增加了 10 ~ 18°C, 介于纯 BPU 和纯 PPC 之间.

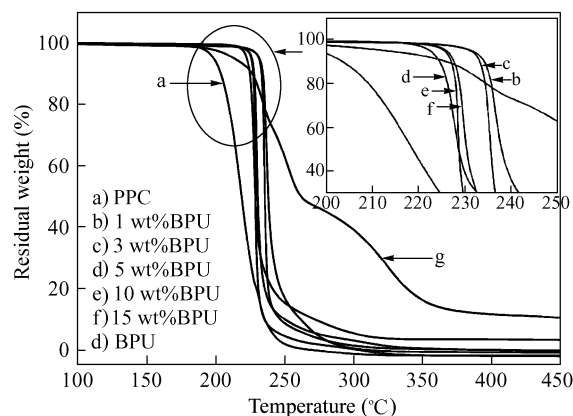


Fig. 8 TGA curves of PPC/BPU blends with various BPU loading

2.3 增塑 PPC 体系的力学性能研究

表 2 列出了纯 PPC 以及 PPC/BPU 共混物的机械性能, 当 BPU 含量从 1 wt% 增加到 10 wt% 时, 共混体系均显示了增强效果. 与纯 PPC 相比, 拉伸强度最高可达 59 MPa, 提高了 37%, 同时杨氏模量也从 1122 MPa 增加到 1147 MPa. 当 BPU 含量为 5 wt% 时, 共混物的断裂伸长率可达 27.6%, 为纯 PPC 的 2 倍, 拉伸强度也从纯 PPC 的 43 MPa 增加到 50 MPa, 并使杨氏模量维持在 1041 MPa, 从而共混体系同时实现了增强和增韧的效果. 当 BPU 含量增加到 15 wt% 时, 增塑效果明显, 共混物样条在拉伸过程中出现明显的应力发白和细颈现象, 断裂伸长率可达 53.4%, 为纯 PPC 的 4 倍, 且拉伸强度和杨氏模量仍维持在 38 MPa 和 1015 MPa. 共混体系得到令人满意的增韧效果主要是由于 PPC 与 BPU 相容性较好, 且小分子增塑剂存在类似润滑剂的作用, 减少 PPC 分子链的缠结, 在外力作用下分子链很容易滑移, 逐渐解缠结并取向, 有利于延缓材料的最终断裂, 从而实现增韧. 尽管共混体系中没有结晶相的存在, 但 PPC 与 BPU 间强烈的分子间氢键作用使共混物的强度增加. 因此, BPU 的加入使共混体系的力学性能得到了很好改善.

2.4 PPC 共混体系的增韧机理研究

为了进一步研究 PPC/BPU 共混体系的增韧机理, 将共混物样条的拉伸断面在 SEM 下进行观察, 图 9 展示了不同放大倍数下, 纯 PPC 以及

Table 2 Mechanical properties of the PPC/BPU blends

BPU ratio (wt%)	Young' s modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	1122 ± 55	35 ± 1	43 ± 2	13.5 ± 2.8
1	1147 ± 57	49 ± 5	59 ± 6	14.2 ± 3.1
3	1035 ± 150	42 ± 3	52 ± 3	18.7 ± 7.8
5	1041 ± 39	39 ± 3	50 ± 2	27.6 ± 6.5
10	1039 ± 9	24 ± 6	46 ± 2	25.2 ± 6.1
15	1015 ± 81	21 ± 6	38 ± 5	53.4 ± 13.2

PPC/BPU 共混物的拉伸断面形貌. 可以看出纯 PPC 呈现了光滑而且平整的断面, 为典型的脆性断裂方式. 随着 BPU 的加入, 共混物断面变得越来越粗糙, 含有 5 wt% BPU 的共混物断面呈现出多层断裂形貌, 在放大倍数下观察可以发现空洞化的现象. BPU 含量增加到 10 wt%, 共混物断面变得凸凹不平, 且明显出现了应力发白区, 将其进行放大后观察到基体发生了较大的塑性形变, 空洞的数量也明显增加.

由于 PPC 与 BPU 间存在较强的氢键作用, 提高了相界面的黏合力, 使 BPU 相作为应力集中点从 PPC 基质中脱离形成空洞的过程需要更多的能量, 而空洞化的过程会引起分散相周围的基质

发生剪切屈服, 并吸收大量能量, 因此共混体系得以增韧^[15]. 当 BPU 含量增至 15 wt% 时, 共混物多层断裂的现象愈加明显, 且断面出现了大量的微裂纹, 基本沿同一方向生长, 放大微裂纹区可以清晰地观察到基体的剪切屈服、且伴有拉丝现象, 有很多纤维状细丝. 微裂纹由大量的微纤和孔洞组成, 沿着与拉伸应力垂直的方向发展, 然后开始支化和拓宽或者是彼此合并, 形成银纹体, 将无序状态的聚合物分子链转变成有序取向状态的银纹体需要大量的能量, 因此使材料得到有效增韧^[16]. 结合共混物力学性能的结果可以判断, 剪切屈服和银纹化才是 PPC/BPU 共混体系得以增韧的最主要机理, 而空洞化现象起辅助作用.

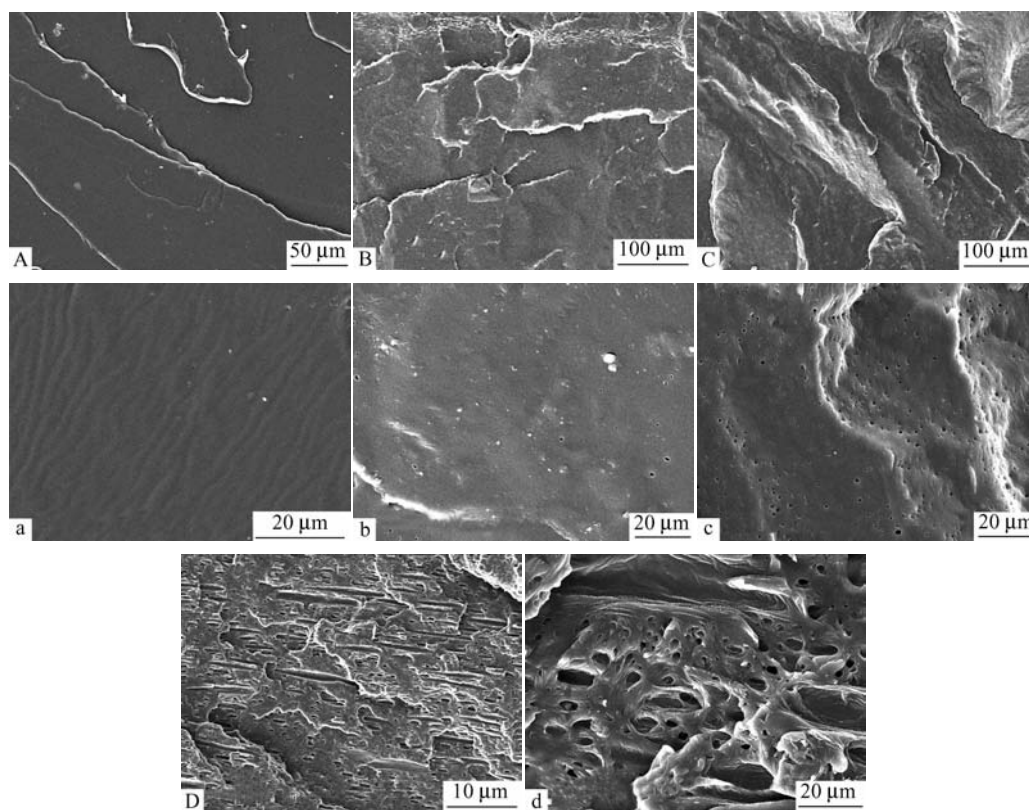


Fig. 9 SEM images of fracture surface of pure PPC and the PPC/BPU blends: (A, a) neat PPC, (B, b) 5 wt% BPU, (C, c) 10 wt% BPU and (D, d) 20 wt% BPU

3 结论

本文利用非异氰酸酯路线制备了一种羟基封端的氨基化合物,作为 PPC 增塑剂,尽管没有明

显降低共混物的 T_g ,但共混物的热稳定性显著提高,且共混体系同时得到增强和增韧的效果,最终获得了综合性能优良的 PPC 复合材料。

REFERENCES

- 1 Inoue S, Konuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci Part B: Polym Lett*, 1969, 7(4): 287 ~ 292
- 2 Luinstra G A. *Polym Rev*, 2008, 48(1): 192 ~ 219
- 3 Chen Liban(陈立班). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1991, (1): 7 ~ 13
- 4 Ma X F, Chang P R, Yu J G, Wang N. *Carbohydr Polym*, 2008, 71(2): 229 ~ 234
- 5 Ma X F, Yu H G, Zhao A. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(13): 2360 ~ 2366
- 6 Peng S W, An Y X, Chen C, Fei B, Zhuang Y G, Dong L S. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(14): 4054 ~ 4060
- 7 Wang X Y, Peng S W, Dong L S. *Colloid Polym Sci*, 2005, 284(2): 167 ~ 174
- 8 Ma X F, Yu J G, Wang N. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(1): 94 ~ 101
- 9 Zhou Qinghai(周庆海), Gao Fengxiang(高凤翔), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (3): 227 ~ 232
- 10 Zhou Qinghai(周庆海), Gao Fengxiang(高凤翔), Lu Huimin(卢会敏), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (12): 1123 ~ 1128
- 11 Zhang Z H, Zhang H L, Zhang Q X, Zhou Q H, Zhang H F, Mo Z S. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100(1): 584 ~ 592
- 12 Yu T, Zhou Y, Zhao Y, Liu K P, Chen E Q, Wang D J. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 3175 ~ 3180
- 13 Fei B, Chen C, Peng S W, Zhao X J, Wang X H, Dong L S. *Polym Int*, 2004, 53(12): 2092 ~ 2098
- 14 Tomita H, Sanda F, Endo T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(21): 3678 ~ 3685
- 15 Pearson R A, Yee A F. *J Mater Sci*, 1986, 21: 2475 ~ 2488
- 16 Bucknall C B, Smith R R. *Polymer*, 1965, 6: 437 ~ 446

TOUGHENING AND STRENGTHENING OF POLY(PROPYLENE CARBONATE) BY 1,6-BIS(HYDROXYISOPROPYL URETHANE) HEXANE

CHEN Lijie^{1, 2}, QIN Yusheng¹, ZHOU Qinghai¹, WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong^{1, 3}

(¹Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039) (³Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

Abstract 1,6-Bis(hydroxyisopropyl urethane) hexane (BPU) was prepared by non-isocyanide route from propylene carbonate and 1,6-hexanediamine, whose molecular weight was 320. Blends of biodegradable poly(propylene carbonate) (PPC) and BPU were prepared by melt blending. BPU as modifier to PPC was found to be miscible with PPC, and the thermal properties of the PPC/BPU blends were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). The thermal stability of the blends was significantly improved compared with pure PPC, a 24 ~ 33 °C increase in $T_{d, 5\%}$ was observed. Toughening PPC was also realized, when the BPU loading was 15 wt%, the maximum of elongation at break of the blends could reach 53.4%, increased to four times of that of pure PPC, accompanied by the relatively high mechanical strength and modulus. When the content of the plasticizer was less than 10 wt%, reinforcing and toughening of PPC were achieved simultaneously. Shear deformation as well as crazing observed in the scanning electron microscopy (SEM) images of the blends provided good evidence for the toughening mechanism of PPC.

Keywords Poly(propylene carbonate), Toughening, Reinforcing, Urethane compound