

用于无磷洗涤助剂的可生物降解共聚物 P(AA-co-MDO)的合成及表征^{*}

郭建维^{1**} 马 倩¹ 崔亦华¹ 刘 卅² 彭进平¹

(¹广东工业大学轻工化工学院 广州 510006) (²华南理工大学材料学院 广州 510641)

摘 要 合成了一种环状乙烯酮缩二醇化合物 2-亚甲基-1,3-二氧环庚烷(MDO)单体,并通过与部分中和的丙烯酸(AA)进行自由基开环聚合,合成了主链上含有酯基、侧链上含有羧基的新型可生物降解共聚物 P(AA-co-MDO),用傅里叶变换红外(FTIR),核磁共振(¹H-NMR)和多角度激光光散射(MALLS)对共聚物的组成与分子量进行了表征,结果表明,共聚物结构明确.同时,通过差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TGA)测定了共聚物的热性能,结果显示,P(AA-co-MDO)有明显的玻璃化转变温度(T_g).研究发现,随着MDO投料量的增加,热稳定性有所下降,但仍维持在较高的水平,完全可以满足洗涤剂的生产工艺要求.X-射线衍射(XRD)测定结果显示,P(AA-co-MDO)为无定型聚合物,有利于生物降解,并通过共聚物在活性污泥的降解实验表明,其降解率随体系中MDO含量的增加而升高.另外,对共聚物的助洗性能进行了测定,并与其他助洗剂进行了对比,结果表明,其整合能力强、分散力高、pH缓冲值高,是一种性能优良的洗涤助剂.

关键词 洗涤助剂, 共聚物, 可生物降解

聚丙烯酸钠(PAANa)作为洗涤助剂,不仅对污垢团粒、钙皂的分散能力高,具有良好的水溶性、配伍性、抗酸性和较强抗冷水、硬水能力,而且其原料来源广泛、无毒无腐蚀,其综合性能显著优于其它无磷洗涤助剂.但PAANa是C—C主链结构,生物降解性较差,制约其广泛应用.

MDO属于环状乙烯酮缩二醇类化合物,其特殊的化学结构使其成为重要的有机合成原料,可应用于高吸水性树脂、聚酯、生物降解材料和医用材料^[1].MDO在一定条件下可以和其他含有乙烯基的单体进行自由基开环共聚来制备可降解的高分子材料^[2-5],目前就MDO及其衍生物开环自聚生成聚酯,国内外已有文献报道,并探索了其聚合机理^[6-9].主要是由于其主链上含有酯基结构,容易被微生物分解,可以达到完全降解效果.

本文以部分中和的AA为主要原料,与MDO共聚,合成主链含氧原子、侧链含羧酸根离子的聚羧酸盐洗涤助剂.研究了单体的投料比对共聚物的热性能、结晶性能、助洗性能和降解速率的影响,期望在不降低其助洗性能的同时获得一种降

解速率可控的新型改性聚羧酸盐洗涤助剂.

1 实验部分

1.1 试剂

氯乙醛缩二甲醇,武汉远城共创科技有限公司,分析纯;叔丁醇钾,山东淄博兴乐化工有限公司,分析纯;D001型离子交换树脂,武汉市君奇慧科技有限公司;四丁基溴化铵,天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;丙烯酸,天津市福晨化学试剂厂,分析纯,减压蒸馏后使用;过硫酸铵,天津市福晨化学试剂厂,分析纯,直接使用.

1.2 2-亚甲基-1,3-二氧环庚烷(MDO)的合成

MDO按照文献^[10]的方法合成.粗产物经减压蒸馏,收集78℃,8399.3Pa馏分,得到无色透明液体,即为MDO.GC显示纯度在99.5%以上.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.71 ~ 1.73(m, 4, —CH₂CH₂—), 3.99 ~ 3.91(m, 4, —OCH₂), 3.44(s, 2, CH₂=); IR(KBr): 3138, 776 cm⁻¹(=C—H), 1670 cm⁻¹(C=C), 1240, 1030 cm⁻¹(—C—O—C—).

^{*} 2012-01-17 收稿,2012-03-20 修稿;广东省高校科技创新重点项目(项目号100187)、广东省科技计划项目(项目号2010B010800030)和广州市科技计划项目(项目号2010J-D00051).

^{**} 通讯联系人,E-mail:doctorgjw@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12007

1.3 P(AA-co-MDO)的合成

将用 NaOH 部分中和的 AA(中和度 80%)、MDO 和四丁基溴化铵(TBAB)加到四口烧瓶中,通氮除氧,机械搅拌(搅拌速率 400 r/min),然后缓慢滴加过硫酸铵(APS)和剩余 AA 水溶液,在 80℃ 水浴中聚合反应 8 h,反应结束后,混合物冷

却至 40 ~ 50℃,用过量的丙酮充分洗涤,收集淡黄色黏稠液体,在 60℃ 真空干燥箱中干燥,得到淡黄色固体,即 P(AA-co-MDO)共聚物.共聚物代号及投料量见表 1(其中各共聚物代号为 MDO_m,*m* 代表 MDO 与 AA 的质量百分比).

Table 1 Feed composition for P(AA-co-MDO) copolymers

Code	AA (g)	MDO (g)	APS (g)	TBAB (g)	H ₂ O (g)	Yield(%)	<i>f</i> _{MDO} ^a (%)
MDO0	7.200	0.0000	0.4320	0.2880	28.8000	92.31	0.00
MDO4	7.200	0.2880	0.4493	0.2995	29.9520	90.64	3.21
MDO6	7.200	0.4320	0.4579	0.3053	30.5280	88.73	5.13
MDO8	7.200	0.5760	0.4666	0.3110	31.1040	87.25	6.89
MDO10	7.200	0.7200	0.4752	0.3168	31.6800	85.96	8.54

^a The mass content of MDO in P(AA-co-MDO) copolymer.

1.4 P(AA-co-MDO)的表征

1.4.1 结构表征

使用 Bruker AVANCE AV-500 核磁共振谱仪,以 D₂O 为溶剂测定¹H-NMR 谱.采用 KBr 压片法,用 Nicolet380 傅立叶红外变换光谱仪测红外谱图.

1.4.2 分子量测试

使用美国 Brookhaven 公司的 BI-200SM 激光光散射仪测定共聚物的重均分子量.

1.5 P(AA-co-MDO)的性能测试

1.5.1 热性能测试

用瑞士 Mettler Toledo DSC882e 型差示扫描量热仪(DSC)测定共聚物的玻璃化转变温度,氮气流速 200 mL/min,升温范围 -70℃ 至 160℃,升温速率 20 K/min.用瑞士 Mettler Toledo 公司的热重分析仪(TGA),测定共聚物的热稳定性,氮气流速 200 mL/min,升温范围室温至 620℃,升温速率 10 K/min.

1.5.2 结晶性能测试

使用 Riga D/max-2400 型 X-线衍射仪测试共聚物的 X-线射谱,扫描起始角 10°,终止角为 70°,扫描速率为 4(°)/min.

1.5.3 钙螯合力的测定

称取约 0.10 ~ 0.20 g 共聚物溶于 50 mL 蒸馏水中,加 3 ~ 4 滴草酸钠指示剂,然后用 0.10 mol/L 的 CaCl₂标准溶液滴定,至产生永久性白色沉淀为终点.按下式计算样品的钙螯合值(*C*(Ca)).

$$C(\text{Ca}) = 100.08 \times cV/m$$

式中,*c* 为 CaCl₂标准溶液浓度(mol/L);*V* 为滴定

时消耗 CaCl₂标准溶液的体积(mL);*m* 为样品质量(g).

1.5.4 分散性能测试

用 1.00 g 共聚物溶于 100 mL 去离子水中,加入 10 mL 质量分数为 10% 的 Na₂CO₃水溶液,用 0.5 mol/L 的 NaOH 水溶液将 pH 值调至 11.0,以 0.25 mol/L 乙酸钙水溶液滴定至浑浊不消退.碳酸钙分散能力(CCDC,mg/g) = 25 × 乙酸钙溶液消耗毫升数.

1.5.5 碱缓冲力的测定

用 0.1 mol/L NaOH 溶液将 0.1% 共聚物水溶液 100 mL 调至 pH = 10.0.然后逐滴加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液,测定溶液 pH 由 10.0 变到 8.0 时,0.1 mol/L 的 HCl 消耗的毫升数,即为碱缓冲力.

1.5.6 生物降解性能测试

按文献[11]方法,用摇床实验法测定了共聚物的生物降解性能.

2 结果与讨论

2.1 MDO 和 AA 开环共聚机理

Jin 等研究了 MDO 的自由基开环聚合机理,研究发现,MDO 的开环聚合形成的链增长自由基为伯碳自由基,伯碳自由基非常活泼,易发生分子内氢转移反应,形成更稳定的自由基^[6].主要发生 1,7-氢转移,得到邻位为羰基的稳定自由基,和部分中和的 AA 共聚生成含有酯基支链的共聚物;少量发生 1,4-氢转移,得到邻位为丙基的自由基,和部分中和的 AA 共聚生成含有丙基支链的共聚物,见示意图 1.但不论发生哪种分子内氢

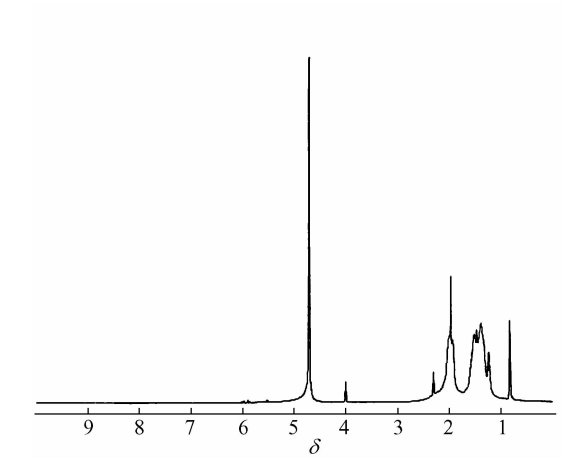


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of P(AA-co-MDO) copolymer MD08

(COOH)CH₂—], δ 1.231 ~ 1.516 [m, —CO₂CH₂—CH₂CH₂CH₂—和 —CH₂CH(COOH)—], δ = 0.825 [t, —CO₂(CH₂)₃CH₃]. 根据开环聚合原

理,MDO 和 AA 开环共聚主要发生 1,7-氢转移共聚,而且 MDO 的质量含量只占 AA 的 6.89% 左右,因此在 δ 4.002 处只出现一个小峰^[12]. 在 δ 0.825 处出现了甲基的三重峰,说明 MDO 在共聚过程中发生了氢转移.δ 4.706 为溶剂 D₂O 的特征峰.所有的质子与共聚物的结构均相对应,说明 MDO 和 AA 进行了开环共聚.

2.3 MDO 含量对分子量的影响

由表 2 可以看出,共聚物重均分子量在 1.22 × 10⁴ ~ 2.34 × 10⁴之间,随着 MDO 含量的增加先略有增大再有所减少,当 MDO 含量达到 5.13% 时,分子量最大.这是因为 MDO 含量的增加,使单个共聚物分子链中的 AA 单元有所减少,有利于分子量增大.当进一步加大 MDO 的含量时,分子量反而有所下降,这是因为 MDO 在开环共聚时容易发生分子内氢转移,产生较长的支链结构,因空间位阻限制了分子量的进一步增加.

Table 2 Properties of P(AA-co-MDO) copolymers

Code	<i>M_w</i> × 10 ⁻⁴	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_d</i> (°C)	<i>C</i> (Ca) (mg)	<i>C</i> (CDC) (mg)	Buffer of pH (mL)	Degradation rate (%)
MD00	1.22	96.61	418.73	542.86	141.98	1.75	4.9
MD04	1.58	90.92	417.42	538.92	138.36	1.68	15.6
MD06	2.34	80.37	416.37	535.78	135.82	1.64	40.3
MD08	2.19	68.77	415.32	531.32	133.03	1.62	61.2
MD010	1.45	67.26	398.03	520.65	121.46	1.57	69.6

2.4 MDO 含量对共聚物 *T_g* 及热稳定性的影响

用 DSC 与 TGA 测定了共聚物 P(AA-co-MDO)的 *T_g* 和热稳定性(共聚物的热稳定性用起始分解温度衡量),结果见表 2 和图 3. 由表 2 可知,共聚物在从 -80℃ 至 160℃ 的程序升温过程中,只有一个玻璃化转变温度(*T_g*),表明样品是共聚物,不是共混物.随着 MDO 含量的增加,共聚物的 *T_g* 降低,当 MDO 含量从 0 增加到 8.54% 时,共聚物的 *T_g* 从 96.61℃ 下降到 67.26℃. 这是因为加入 MDO,在主链上引入酯基,增大了分子链的柔顺性,使 *T_g* 降低,而且由于 MDO 在开环聚合时,容易发生分子内氢转移,产生较长的柔性侧基,柔性侧基的存在相当于起了增塑剂的作用,使 *T_g* 降低^[13]. 由图 3 的微商热重曲线(DTG)可以看出,随着 MDO 含量的增加,共聚物的热稳定性有所下降,但仍维持在较高的水平,当 MDO 含量在 8.54% 时,分解温度仍可高达 398.03℃. 由表 2 和图 3 可见,共聚物的玻璃化温度和分解温度都较高,说明其可耐高温,热稳定性好,满足其作为洗涤助剂在加工时对热稳定性的要求.

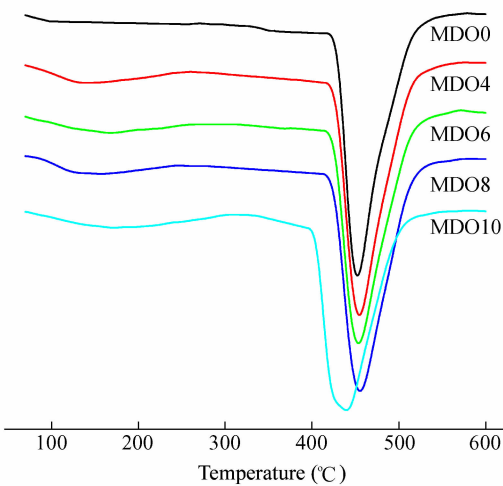


Fig. 3 DTG curves of P(AA-co-MDO) copolymers

2.5 共聚物的 XRD 表征

图 4 分别为 MD08 和 MD010 的 X 射线衍射图.从图可以明显看出共聚物的衍射曲线均为非晶包型,可以确认得到的 P(AA-co-MDO)为无定型聚合物.这可能是因为所形成的共聚物具有支化结构,使其结晶困难^[14]. 考虑到该共聚物在作

为助洗剂的应用要求,在生活污水中可生物降解,而聚合物的降解总是从无定型区开始,无定型的比例直接影响降解效果^[15].由此可推断,合成的P(AA-co-MDO)有望具有良好的生物降解性能.

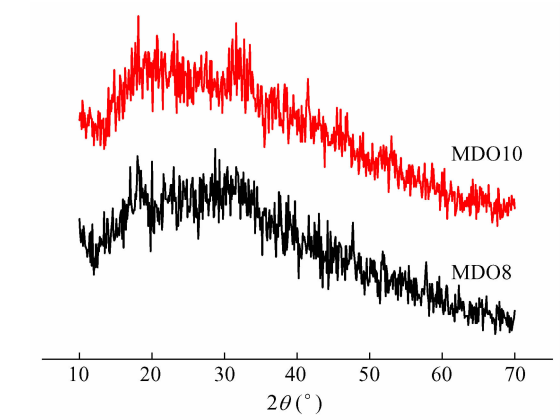


Fig. 4 WAXD patterns of MDO8 and MDO10

2.6 MDO 含量对共聚物助洗性能的影响

对于聚合物的螯合作用,起决定性因素是它的链上电荷密度,而分子量所起作用的较小.由表2可以看出随着MDO含量的增加,分子量先增后减,但是螯合力一直在减小,这主要是因为MDO含量的增加,使单个分子链的羧酸根密度减小.分散力与聚合物的分子量、电荷密度有很大的关系.同样的化学组成,分子量越小,分散力越高(分子量在2000以下,分散力较低);较高的电荷密度,有较高的分散力.如果聚合物链足够长,则分散力主要取决于电荷密度,电荷密度越大,分散力越高.由表2可以看出,随着MDO含量的增加,分子量变化不大,都在同一个数量级上,所以分子量对分散力的影响不是主要因素.由表2知,随着

MDO 含量的增加,分散力逐渐降低,这是因为MDO含量的增加,使链上的羧酸根密度减小,而且共聚物的支链增多,由于空间位阻效应,分散力也会变低.共聚物的缓冲力与分子量的关系不大,主要与中和度有关.由表3可以看出,没有中和与完全中和的聚羧酸盐的缓冲能力均较弱,而部分中和的自身pH值在7左右的聚羧酸盐在一定范围内缓冲能力很强,这是因为部分中和的共聚物分子链上同时具有一COOH与一COONa存在,自身就是一个缓冲体系,具有很好的缓冲性能^[16].

Table 3 Buffer of pH of MDO8 with different neutralization degrees

Neutralization degree (%)	100	80	0
Buffer of pH (mL)	0.91	1.62	0.89

2.7 MDO 含量对共聚物生物降解率的影响

用摇床实验法对共聚物的生物降解性能进行了测定,结果见表2,由表2知,随着MDO含量的增加,共聚物在28天的生物降解率增加,这是因为MDO与部分中和的AA开环共聚生成的P(AA-co-MDO)的分子结构中,由于MDO在其主链中引入C—O弱键,这种弱键能够在微生物的作用下水解使聚合物骨架断裂,降低了C—C骨架聚合物的相对分子量.随着MDO含量的增加,其主链上C—O键越多,即2个C—O键之间的链长度越短,C—O键断裂之后形成的小分子低聚物的相对分子量越小,越容易被活性酶进一步分解为CO₂和H₂O^[10],因此降解率增加.

2.8 各种洗涤助剂性能对比

在相同条件下测定了P(AA-co-MDO)和其他洗涤助剂的助洗性能,结果如表4所示.

Table 4 Performance comparison of detergent builders

Detergent builders	C(Ca) (mg CaCO ₃ · g ⁻¹)	C(CDC) (mgCaCO ₃ · g ⁻¹)	Buffer of pH (mLHCl · g ⁻¹)
P(AA-co-MDO)	531.32	133.03	1.62
BASF product ^a	539.87	121.56	1.75
STPP ^b	270.82	101.34	1.49

^a Sokalan PA 40 powder; ^b Tripolyphosphate sodium

由表4可知,P(AA-co-MDO)的钙螯合力和分散力均达到BASF产品水平,与STPP相比,螯合力是STPP的近2倍,分散力也优于STPP,这主要是因为共聚物分子中有大量的羧基存在,增加了分子表面平均电荷密度,从而产生氢键,易与Ca²⁺螯合生成能量较低的环状络合物而稳定存在于水中.

3 结论

通过自由基聚合合成了一种主链上含有酯基,侧链上含有羧基的无定型的共聚物,其T_g随着MDO含量的增加而逐渐降低,但能保持较好的热稳定性,可以满足其作为助洗剂在加工时对热稳定性的要求;通过调节P(AA-co-MDO)中

MDO 的含量,可控制共聚物的降解速率;当 MDO 含量为 6.89% 时,得到的共聚物的助洗性能优良,钙螯合力达到 $531.32\text{ mgCaCO}_3\cdot\text{g}^{-1}$,碳酸钙分散力达到 $133.03\text{ mgCaCO}_3\cdot\text{g}^{-1}$,碱缓冲值为 $1.62\text{ mLHCl}\cdot\text{g}^{-1}$,28 天的生物降解率为 61.2%,达到了可生物降解的要求.

REFERENCES

1 Lin Yu(林裕),Qu Jifang(曲济方). World Sci-Tech R&D(世界科技研究与发展),2008,30(1):1~6

2 Sun L F,Zhuo R X,Liu Z L. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2003,41(18):2898~2904

3 Roberts G E,Coote M L,Heuts J P A,Morris L M,Davis T P. Macromolecules,1999,32(5):1332~1340

4 Wu B,Lenz R W. J Environ Polym Degred,1998,6(1):23~29

5 Xu J,Liu Z L,Zhuo R X. J Appl Polym Sci,2007,103(2):1146~1151

6 Jin S,Gonsalves K E. Macromolecules,1997,30(10):3104~3106

7 Jin S,Gonsalves K E. ACS Symp Ser,1998,Chapter 10. 276~285

8 Bailey W J,Ni Z D,Wu S R. Macromolecules,1982,15(3):711~714

9 Jin Y Y,Cai Y P,Tang B Z. Macromolecules,2001,34(2):211~214

10 Cui Yihua(崔亦华). Study on Structure Design and Properties of Biodegradable Superabsorbent Copolymerized with Acrylic Acid(丙烯酸基可生物降解高吸水性树脂的结构设计与性能研究). Doctoral Dissertation of Guangdong University of Technology (广东工业大学博士学位论文),2008

11 Ma Zhengsheng(马政生). Non-Phosphorous Detergent Builders(无磷洗涤助剂). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 339~340

12 Crivello J V,Malik R,Lai Y L. J Polym Sci Polym Chem,1996,34(15):3091~3102

13 He Manjun(何曼君). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海):FuDan University Press(复旦大学出版社),2000. 244~245

14 Tran H T,Matsusaki M,Shi D J,Kaneko T,Akashi M. J Biomater Sci Polym Ed,2008,19(1):75~85

15 Xu Yapeng(徐亚鹏),Li Jihang(李继航),Chen Mingqing(陈明清),Ren Jingjiao(任静娇),Ni Zhongbin(倪忠斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(3):300~306

16 Ma Zhengsheng(马政生). Non-Phosphorous Detergent Builders(无磷洗涤助剂). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 180

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE COPOLYMERS AS NON-PHOSPHOROUS DETERGENT BUILDERS

Jian-wei Guo¹, Qian Ma¹, Yi-hua Cui¹, Sa Liu², Jin-ping Peng¹

(¹ Faculty of Chemical Engineering & Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² College of Material Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract A cyclic ketene acetal of 2-methylene-1,3-dioxepane (MDO) was prepared and undergone free-radical ring-opening polymerization with acrylic acid (AA) to produce biodegradable copolymers P(AA-co-MDO) which had ester groups in the backbone and carboxyl as pendant functional groups. The structures and weight-average molecular weights (M_w) were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and multi-angle laser light scattering measurements (MALLS). Obvious changes of molecular weight could not be observed when the ratio of MDO to AA was varied. The thermal property of the copolymers was investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. It was found that the copolymers showed evident glass transition temperature. The thermostability of the copolymers declined as the MDO content increased, but still maintained at a high level to meet the requirement of production process of detergent builders. The X-ray diffraction results indicated that P(AA-co-MDO) copolymers were amorphous and these copolymers may have good biodegradable performance. The degradation experiments of copolymers in activated sludge revealed that the more MDO content was in copolymer, the faster degradation rate of the copolymer was. The performance of the copolymers and other detergent builders was studied and the results showed that the copolymers possessed high chelating capacity, good dispersancy and favorable pH buffer ability, and therefore were ideal detergent builders.

Keywords Detergent builders, Copolymers, Biodegradability