

# 一种新型不饱和聚酯酰胺树脂的合成与表征\*

艾永平<sup>1</sup>, 朱丽娟<sup>2</sup>, 李小燕<sup>2</sup>, 曾莹莹<sup>1</sup>, 刘利军<sup>1</sup>, 周太平<sup>1</sup>

(1. 井冈山大学工学院新型低碳环保建材研究所, 江西吉安 343009;  
2. 井冈山大学图书馆, 江西吉安 343009)

**摘要:** 为研究可完全环境降解材料以减少环境污染。采用本体熔融聚合法制备了一种新型不饱和聚酯酰胺树脂, 并对不饱和聚酯酰胺树脂进行了表征。研究了不饱和聚酯酰胺树脂交联及水解性能。结果表明, 新合成的不饱和聚酯酰胺树脂有多种交联方法并可通过热处理有效地增强其力学及降解(水解)性能。因此新合成的不饱和聚酯酰胺树脂是一种具有很大发展前途的可完全环境降解高分子材料。

**关键词:** 不饱和聚酯酰胺树脂; 热处理; 力学强度; 水解性能

**中图分类号:** O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2011)03-0074-05

## Synthesis and Characterization of a Novel Unsaturated Polyester-amide Resin

AI Yongping<sup>1</sup>, ZHU Lijuan<sup>2</sup>, LI Xiaoyan<sup>2</sup>, ZENG Yingying<sup>1</sup>, LIU Lijun<sup>1</sup>, ZHOU Taiping<sup>1</sup>

(1. New Low-carbon Green Building Materials Institute, Engineering College,  
Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China;  
2. Library, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

**Abstract:** In order to reduce environmental pollution, a novel unsaturated poly ester-amide resin was prepared by the melt polycondensation reaction. The crosslinking and hydrolysis properties of crosslinked unsaturated polyester-amide were studied. The results showed that the unsaturated poly ester-amide resin was crosslinked by different structures, and its mechanical and degradation properties were increased by the heat treatment. The unsaturated poly ester-amide resin is thus anticipated to be used as completely degradable polymer materials for environmental protection.

**Key words:** unsaturated poly ester-amide resin; heat treatment; mechanical strength; hydrolysis property

聚酯和聚酰胺各有优点, 且呈现互补性, 如前者具有良好的加工性能与可降解性能, 后者具有优良的力学性能等, 将两者的优点结合到一起可以制备出一些兼具两者优点的新材料, 从而改善聚合物的性能。这已成为当前聚合物材料领域中一个重点性研究课题, 其中制备可降解材料是一个重要方向。近几年对聚酯酰胺的研究主要有: Armelin等<sup>[1]</sup>和 Nagat等<sup>[2]</sup>利用氨基酸(如对氨基苯酸、乙氨酸、丙氨酸、二元醇(己二醇、丁二醇等)和

二酰氯反应得到了一系列基于氨基酸的聚酯酰胺共聚物, 研究了它们的水解和酶解性能; Deng等<sup>[3]</sup>制备了谷氨酸的咪啉二酮衍生物, 可在辛酸亚锡的引发下开环聚合得交替聚酯酰胺, 与丙交酯共聚可以改善聚合物性能; Guan等<sup>[4]</sup>通过二羟甲基丙酸与苄基溴制备了带酯基的中间体, 此中间体再与乙氨酸、酰氯和二元醇缩聚, 从而合成了侧链上有可反应性羧基的共聚物, 羧基可与药物或生物活性物

\* 收稿日期: 2010-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31060134); 江西省教育厅2011年度科技资助项目(GJJ11179); 吉安市科技局2010年度指导性科技计划资助项目

作者简介: 艾永平(1977年生), 男, 博士, 副教授; 通讯作者: 刘利军; E-mail: aiyongping2006@126.com

质结合,这可以大大提高聚合物载药性能;刘孝波等分别采用乳酸<sup>[5]</sup>或己内酯<sup>[6]</sup>和 $\omega$ -氨基十一酸缩聚获得了一类可降解的聚酯酰胺无规共聚物。随着 $\omega$ -氨基十一酸含量的升高,聚合物的熔点和结晶度也随着升高,热稳定性升高,但是水解性能下降。采用己内酯和 $\omega$ -氨基己酸共缩聚所得的聚酯酰胺纤维在37℃,pH 14.0的NaOH溶液中呈明显的表面溶蚀行为;Puiggali等<sup>[7]</sup>利用乙醇酸和 $\omega$ -氨基酸(如丙氨酸、4-氨基丁酸、6-氨基己酸和 $\omega$ -氨基十一酸)的衍生物制备了交替结构的聚酯酰胺,并研究了该反应的动力学行为;Jan Roda等<sup>[8]</sup>研究了 $\epsilon$ -己内酰胺在质量分数在5%~20%之间的聚己内酯和引发剂存在的体系中开环聚合的情况。所得产物性能与 $\epsilon$ -己内酰胺和 $\epsilon$ -己内酯共聚所得的无规聚合物相似;Puiggali等<sup>[9]</sup>利用1,4-丁二醇、己二酸和6-氨基己酸合成了具有规则有序的聚酯酰胺,并将其性能与相应的无规结构的聚酯酰胺比较。发现两者热分解温度要高于熔点100℃以上(前者高出138℃,后者高出159℃),而对热都较稳定。无规结构的聚酯酰胺通过酯键水解断裂降解,在蛋白酶的催化作用下发生酶解,其降解性能优于有规则排序的聚酯酰胺。为进一步提高力学性能,可在主链中掺入少量芳环,即用对苯二甲酸代替部分己二酸参与反应;Hocker等<sup>[10]</sup>利用脂肪族酸酐和 $\alpha$ , $\omega$ -醇胺反应得到一种含酯键和酰胺键的环状单体,这种环酯酰胺在亲核试剂进攻下可开环聚合获得交替结构的脂肪族聚酯酰胺。

从以上研究发现基本所有合成的聚酯酰胺都是通过氨基酸类原材料把酰胺键引入单体内,以用于生物材料的尝试。由于氨基酸类原料价格偏高或合成反应复杂等原因,用于环境可降解塑料成本较高,不能大规模推广。本文以顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、己二胺、1,2-丙二醇、新戊二醇、苯甲醇等一般工业原料为原材料通过熔融缩聚法合成出一种可完全自然降解且成本较低的新型不饱和聚酯酰胺树脂。为提高不饱和聚酯酰胺树脂的机械性能以适用力学强度要求较高的一次性制品(如一次性筷子、医疗器件等)的需要,把交联后的不饱和聚酯酰胺树脂热处理,研究了热处理条件对树脂的力学强度和水解性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 原料 顺丁烯二酸酐(化学纯)、邻苯二

甲酸酐(化学纯)、己二胺(化学纯)、新戊二醇(化学纯)、1,2-丙二醇(化学纯)、乙酸乙烯酯(分析纯)、苯甲醇(化学纯)、过氧化甲乙酮(分析纯)、异辛酸钴(分析纯)。

#### 1.1.2 新型不饱和聚酯酰胺的表征方法

##### 1) 酸值测定。

按GB/T2895-82“不饱和聚酯树脂酸值的测定”测定酸值。

反应前的理论酸值计算:

反应前的理论酸值 =

$$\frac{\text{酸的摩尔质量} \times 56.1 \times 1000}{\text{反应物总质量}}$$

反应过程中的酸值计算:

$$\text{酸值} = \frac{C \times V \times 56.1}{M}$$

式中, $c$ 为KOH-乙醇溶液中KOH浓度,mol/L; $V$ 为消耗KOH-乙醇溶液的体积,mL; $m$ 为取出样品质量,g。

##### 2) 不饱和聚酯酰胺的FT-IR和<sup>1</sup>H NMR表征。

将制备的不饱和聚酯酰胺树脂涂覆于KBr样品片上,采用WQF-410型傅里叶红外光谱仪进行傅里叶红外光谱(FTIR)分析。

<sup>1</sup>H NMR谱在Varian FT-80A NMR用氘代二甲亚砜作溶剂测定

##### 3) 不饱和聚酯酰胺树脂的相对分子质量和黏度测定。

不饱和聚酯酰胺树脂相对分子质量用Waters凝胶渗透色谱系统测定,Waters600四元梯度泵,Waters410示差折射率检测器,Varian MicroPak G4000SW和G3000SW串联色谱柱。测试条件:柱温30℃,流动相CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,流1.0 mL/min,Waters聚苯乙烯标样为相对分子质量标准。测试数据用Millennium2010色谱管理软件处理。

乌氏黏度计(Ubbelohde viscometer)测定聚合物黏度,测定条件:三氯甲烷为溶剂,测定温度23℃。

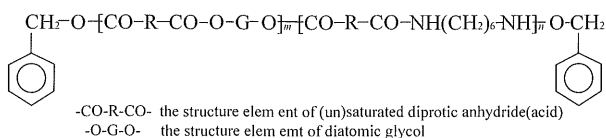
##### 4) 不饱和聚酯酰胺树脂的热分析。

热分析用Perkin Elmer DSC7和TGA7型热分析系统测定。示差扫描量热分析(DSC):称取5~10 mg待测样品,氩气保护,升温速率为10℃/min,测定热分解温度 $T$ 。

## 1.2 实验过程

1.2.1 不饱和聚酯酰胺树脂合成 在氮气保护下将邻苯二甲酸酐0.025 mol(3.7 g)、1,2-丙二醇0.037 5 mol(2.85 g)、新戊二醇0.042 5 mol(4.42 g)加入带磁力搅拌器和油水分流器的三口

烧瓶中, 在强磁力搅拌下将体系温度升到 160 °C 反应 1 h, 冷却到 120 °C 加入顺丁烯二酸酐 0.075 mol (7.35 g) 和己二胺 0.012 7 mol (1.48 g) 反应 1 h, 再把温度升到 180 °C 反应 1 h, 然后在 195 °C 下缩聚反应 3.8 h 到酸值在 KOH 为 150 mg/g 以下, 后把反应温度降到 120 °C 加入  $\varphi = 10\%$  苯甲醇反应 1 h, 升温到 160 °C 反应 1 h 后再升到 180 °C 反应直到酸值降到 KOH 为 40 mg/g 以下。再把温度降到 100 °C 后取出干燥后放在干燥器中备用。不饱和聚酯酰胺树脂结构式为:



1.2.2 不饱和聚酯酰胺树脂交联 在合成的不饱和聚酯酰胺中加入  $\varphi = 20\%$  乙酸乙烯酯搅拌均匀, 后加入适量的过氧化甲乙酮和异辛酸钴 (用量在规定的安全范围内) 作为引发-促进剂, 充分互溶后倒入预先准备好的模具中室温交联, 过一定时间后把交联的试样取出在 100 °C 烘箱里热处理 1 h 然后把温度升到 195 °C 热处理 18 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成反应条件的确定

顺丁烯二酸酐的作用是把不饱和双键  $\text{C}=\text{C}$  引入合成产物用于交联成型高聚物, 在合成过程中没有加入邻苯二甲酸酐时, 温度高于 180 °C 反应物在缩聚过程中很容易自动交联而凝胶; 但加入邻苯二甲酸酐过多又会造成不饱和双键含量过少而影响后续交联。1, 2-丙二醇具有显著提高交联后的聚酯酰胺的力学性能作用, 而新戊二醇侧链富含甲基具有很强的耐水性, 对提高交联后的聚酯酰胺在降解液中的力学性能保持率贡献很大。苯甲醇是用来封端使其在降解过程中提高耐水性能。大量实验得出二酸(酐):二元醇:己二胺的摩尔比为 1.00:0.85~0.75:0.20~0.10 的范围内合成的不饱和聚酯酰胺具有比较好的力学性能。

由于邻苯二甲酸酐反应活性相对较低, 在把  $\text{C}=\text{C}$  双键引入反应物前为防止邻苯二甲酸酐从反应物中蒸出, 先加入邻苯二甲酸酐和二元醇反应。然后把温度降到 120 °C 加入顺丁烯二酸酐和低沸点的己二胺继续缩聚反应。为提高缩聚反应的产率, 逐步提高缩聚反应温度是比较有效的方法 (也就

是酸值降低), 且逐步提高缩聚反应温度可以防止己二胺等低沸点物质从反应溶液里跑出。

### 2.2 合成反应中酸值变化

不饱和聚酯酰胺树脂的酸值反映了酯化反应进行的程度, 也反映了不饱和聚酯酰胺树脂相对分子质量的大小。酸值越小, 说明反应程度越高, 不饱和聚酯酰胺树脂的相对分子质量也越大, 因而在本研究中, 以酸值作为树脂合成过程中的一个重要指标。随着反应的进行, 分子聚合度变大, 羧基官能团的浓度越来越小, 所以酸值会随着反应程度的提高而不断降低。表 1 是酸值随反应时间的变化数据。

表 1 酸值随反应时间的变化

Table 1 The effect of reaction time on acidic value

反应时间/min	90	150	210	270	330	390
$w(\text{KOH})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	352	311	270	194	186	148

由表 1 可见, 在反应前期, 酸值随时间增加下降较快, 体系在反应前期主要为单体和较低相对分子质量的齐聚物, 黏度较小, 小分子副产物可顺利排出, 使反应不断向正方向移动。4 h 后下降趋势减缓, 此时体系的相对分子质量增大, 黏度也随之增大, 黏度的增大不仅使官能团的碰撞困难, 也使副产物较难逸出, 阻碍了缩聚反应的顺利进行。到反应后期, 一方面加大了气流量, 另一方面反应温度升高, 体系黏度有所下降, 随着体系内的小分子副产物和未反应的单体不断排出, 反应程度进一步提高, 所以酸值又有一个较大的下降。

### 2.3 合成的不饱和聚酯酰胺树脂表征

在图 1 的 IR 谱中, 3 300  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{NH}$  伸缩振动峰, 2 944  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}$  伸缩振动峰, 1 730  $\text{cm}^{-1}$  为酯羰基吸收峰, 1 645  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺羰基特征峰, 1 172 ~ 1 063  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CO}-$  伸缩振动吸收峰。合成不饱和聚酯酰胺  $^1\text{H}$  NMR 谱如图 2 所示,  $\delta$  4.02 为  $-\text{CH}_2\text{O}-$  质子峰,  $\delta$  3.42 为  $-\text{CH}_2\text{N}-$  质子峰,  $\delta$  2.00 为  $-\text{COCH}_2$  质子峰,  $\delta$  1.38 为  $-\text{CH}_2$  质子峰,  $\delta$  1.21 为  $-\text{CH}_3$  质子峰, 合成的聚酯酰胺在  $\delta$  7.70 出现  $-\text{NH}-$  质子峰, 而在  $\delta$  5.06  $-\text{OH}$  峰消失, 说明聚合反应按酯化缩合反应机理进行, 并使酰胺键 ( $-\text{COHN}-$ ) 保存在分子主链结构中。以上表征结果证明聚酯酰胺已经形成。合成不饱和聚酯酰胺树脂低聚物外观为淡淡的浅红色, 乌式黏度为 0.64 dL/g 并且相对分子质量都在 2 000 ~ 5 000 之间, 经 DSC-TG 分析此不饱和聚酯酰胺热分解温度在 200 °C 以上, 因此有很好的热稳定性, 在

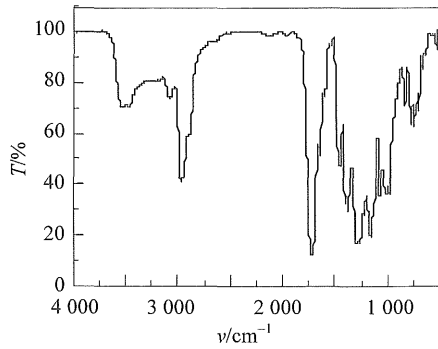


图 1 不饱和聚酯酰胺的 IR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of the unsaturated poly ester-amide resin

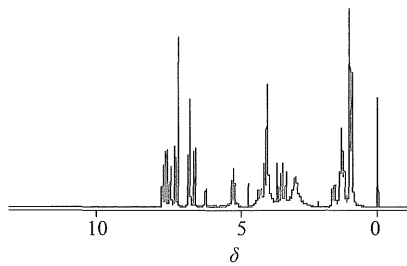


图 2 不饱和聚酯酰胺的 <sup>1</sup>H NMR 图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of the unsaturated poly ester-amide resin

200 °C 以下可以用作热处理。

### 2.4 交联性能

不饱和聚酯酰胺树脂低聚物在高于 100 °C 时流动性较好，加工性能良好，易于与淀粉等填料混合。由于该树脂中富含不饱和的 C = C 键，根据实际需要可以使用过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧二异丙苯等引发剂在紫外光下快速交联，此种方法交联比较简单只能满足一次性饭盒等力学强度要求不高的一次性制品的需要。但此方法交联度不高，弯曲强度和压缩强度都较低，不超过 20 MPa。且由于交联度较低，特别是试样比较厚时，紫外光更难穿透使的试样内部交联度更低，因此分子结构结合比较松散，降解液很容易渗透到分子中心而加速降解。

为提高交联后的不饱和聚酯酰胺树脂力学性能，本实验把乙酸乙烯酯引入作交联剂，因乙酸乙烯酯作为交联剂和不饱和聚酯酰胺双键共聚而连接作用，相当于乙酸乙烯酯和不饱和聚酯酰胺通过双键交聚而使力学强度大大提高。

然而直接加入乙酸乙烯酯体系本身不会自动交联，必须加入一定量的引发-促进剂在室温下预交联，本文采用制造玻璃钢常用的过氧化甲乙酮和异辛酸钴作为引发-促进剂在室温下预交联，以室温

交联后的试样凝胶固化并可以方便从模具中拿出为准计算室温预交联时间，表 2 为引发-促进剂的量不同对不饱和聚酯酰胺在室温下预交联时间影响。从表可以看出随引发-促进剂的用量增加，交联时间大大缩短，但是加入过量的引发-促进剂会使试样变脆在后续的热处理过程中出现开裂现象，而加入过少又会使交联时间大大延长或不能交联。

表 2 不同交联剂含量对室温交联时间的影响

Table 2 The effect of initiation-accelerant agent content on crosslinking time

$w$ (过氧化甲乙酮) /%	4	3	2	1	0.5	0.25
$w$ (乙酸乙烯酯) /%	2	1.5	1	0.5	0.25	0.125
交联时间/h	1.2	1.5	2.0	2.2	4.5	16.0

室温交联后的不饱和聚酯酰胺树脂试样力学强度很小（不超过 20 MPa）且有表面发黏现象，为提高试样的力学性能以便适合力学强度要求较高的一次性制品如一次性医疗器具、一次性筷子等的需要，必须进行热处理以使不饱和聚酯酰胺树脂深度交联。

在热处理的开始时，少量的烟雾从试样中冒出冷却凝结在烘箱内壁上，经分析为没有交联的小分子。热处理后的试样力学强度如图 3 所示。从图 3 可以看出，经热处理后的试样力学强度大大增加，增加热处理温度比延长热处理时间对试样的力学强度增加效果更大。

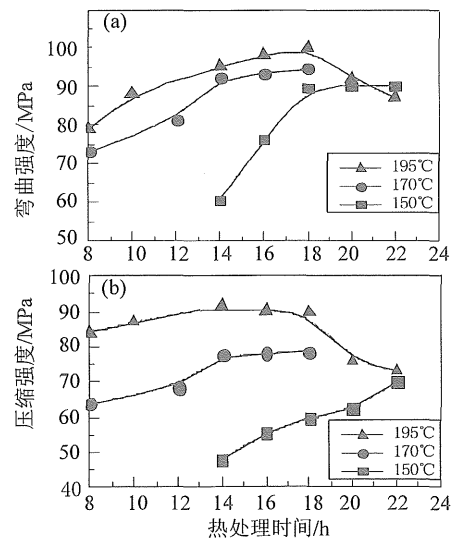


图 3 深度交联后不饱和聚酯酰胺弯曲强度 (a) 和压缩强度 (b) 的变化 (含  $w = 20\%$  交联剂)

Fig. 3 The influence of flesural strength (a) and compressive strength (b) on heat treatment time of the unsaturated poly ester-amide resin with 20% crosslinker

## 2.5 降解 (水解) 性能

不饱和聚酯酰胺树脂的降解性能取决于本身的交联度并且依赖于降解液的 pH 值。为加快试样的降解率, 在本实验中把交联后的试样放在 1 mol/L 的 NaOH 标准溶液中室温下水解, 15 d 后测的质量损失率如表 3。从表中可以看出在热处理时间超过 14 h 时增加热处理时间试样的水解率没有很大变化, 这表示热处理 14 h 后的分子结构已结合非常紧密, 外面的降解液很难在短时间内渗透进去, 在短时间内的水解只保持在表面。但增加交联剂的用量会使交联过度而使密度产生空隙, 在短时间内少量的降解液会渗透到空隙中而加速降解, 从而试样的水解率有微小的增加。

表 3 深度交联后的不饱和聚酯酰胺在 1 mol/L NaOH 标准水溶液中水解 15 d 后的质量损失率

Table 3 Mass loss rate of the crosslinked unsaturated poly ester-amide in 1 mol/L NaOH standard solution at room temperature after being hydrolyzed 15 days

交联度 w/%	20		30		40		50	
热处理时间/h	8	14	18	22	14	14	14	18
质量损失率/%	2.70	5.88	5.66	5.21	6.38	6.25	7.55	7.21

另外从实验过程看出, 在开始水解时在试样表面出现微小孔洞, 然后试样慢慢分解成许多小碎片。最后小碎片渐渐消失且降解液变成淡红色, 这表示试样已完全降解并表现整体降解规律。其降解机理为网状交联结构的饱和聚酯酰胺中的酯键在强碱中水解, 使网状交联结构分解成多块碎片, 然后强碱进一步侵入碎片使碎片里的酯键加速水解, 碎片继续分解直到消失。

## 3 结 论

以顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、己二胺、1, 2-丙二醇、新戊二醇、苯甲醇为原料合成了一种新型的环境可降解不饱和聚酯酰胺。

加入乙酸乙烯酯作为交联剂, 同时加入一定量的引发-促进剂在室温下预交联后热处理深度交联可以大大提高交联后的不饱和聚酯酰胺的力学强度和降低其水解率。

此类树脂在深度交联后的降解行为表现为整体降解规律。

## 参考文献:

- [1] ARMENLIN E, PARACUELLOS N, RODRIGUEZ-GALAN A, et al. Study on the Degradability of poly (ester amide)s derived from the  $\alpha$ -amino acids glycine, and L-alanine containing a variable amide/ester ratio [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7923 - 7932.
- [2] NAGAT M. Synthesis and enzymatic degradation of poly (ester-amide) stereo copolymers derived from alanine [J]. *Macromol. Chem. Phys*, 1999, 200: 2059 - 2064.
- [3] DENG X M, JIN R, YAO M Y, et al. Polymerization of lactides and lactones, 12a Synthesis of poly [(glycolic acid)-alt-(L-glutamic acid)] and poly [(lactic acid)-co-[(glycolic acid)-alt-(L-glutamic acid)]] [J]. *Macromol. Chem. Phys*, 2000, 201: 2371 - 2376.
- [4] GUAN H L, DENG C, XU X Y, et al. Synthesis of biodegradable poly(ester amide)s [J]. *Containing Functional Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43: 1144 - 1149.
- [5] QIAN Z Y, LI S, ZHANG H L, et al. Synthesis, characterization and in vitro degradation of biodegradable polyesteramide based on lactic acid [J]. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281: 869 - 875.
- [6] QIAN Z Y, LI S, HE Y, et al. Synthesis and thermal degradation of biodegradable polyesteramide based on caprolactone and 11-aminoundecanoic acid [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81: 279 - 286.
- [7] MONTSERRAT V, ALFONSO R G, JORDI P. New method of synthesis of poly (ester amide)s derived from the incorporation of glycolic acid residues to aliphatic polyamides [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 812 - 817.
- [8] BEMAS K, DANIELA C, JIRI B A, et al. Polymerization of lactams, 95 Preparation of polyesteramides by the anionic polymerization of 1-caprolactam in the presence of poly (L-caprolactone). *Polymer* [J], 2004, 45: 2141 - 2148.
- [9] EMMA B, ALFONSO R G, JORDI P. Poly (ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterization and degradation studies [J]. *Polymer*, 2002, 43: 6073 - 6084.
- [10] HELMUT K, HARTWIG H T F. Interconversion of alternating poly (ester amide)s and cyclic ester amides from adipic anhydride and  $\alpha, \omega$ -amino alcohols [J]. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 591 - 599.