

高相对分子质量可生物降解聚丁二酸 丁二醇酯的合成

张昌辉,张 敏,赵 霞

(陕西科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710021)

[摘要] 以丁二酸和丁二醇为原料,采用溶液与熔融结合法合成了高相对分子质量可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)。考察了 8 种单催化剂和 7 种双催化剂对合成 PBS 反应的催化性能,采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振方法对 PBS 的结构进行了表征,采用凝胶渗透色谱、热重分析和万能实验机测定了 PBS 的相对分子质量及其分布、热稳定性和力学性能。实验结果表明,采用单催化剂时,PBS 相对分子质量的大小顺序为: $\text{SnCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{OPr})_4 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2 > \text{MgHPO}_4 > 732$ 型酸性阳离子交换树脂 $> \text{P-TS}$ (P-TS 为对甲苯磺酸);采用双催化剂时 PBS 的相对分子质量大于采用单催化剂时的 PBS; $\text{SnCl}_2/\text{P-TS}$ 双催化剂对合成 PBS 反应的催化性能最好, PBS 的数均相对分子质量达 8.95×10^4 , 相对分子质量分布为 1.77, 断裂伸长率达 391%。

[关键词] 聚丁二酸丁二醇酯;溶液聚合;熔融缩聚;氯化亚锡;对甲苯磺酸

[文章编号] 1000-8144(2009)02-0185-04

[中图分类号] TQ 323.41

[文献标识码] A

Synthesis of High Relative Molecular Mass Biodegradable Poly(Butylene Succinate)

Zhang Changhui, Zhang Min, Zhao Xia

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an Shaanxi 710021, China)

[Abstract] High relative molecular mass biodegradable poly(butylene succinate) (PBS) were synthesized from succinic acid and 1,4-butanediol by solution polymerization combined with melt polycondensation in presence of catalyst. The catalytic behaviors of eight single catalysts and seven composite catalysts were investigated. Chemical structure of PBS was characterized by means of FTIR and ^1H NMR. Relative molecular mass and its distribution, thermal and mechanical properties of PBS were measured. Activities of single catalysts were in the order of $\text{SnCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{OPr})_4 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2 > \text{MgHPO}_4 > 732$ type strongly acidic cation exchange resin $> p$ -toluene sulphonic acid (P-TS). The catalytic effects of composite catalysts were better than that of single catalysts, among which $\text{SnCl}_2/\text{P-TS}$ provided the best catalytic performance in synthesis of PBS. From data of GPC the maximal M_n of PBS was 8.95×10^4 , relative molecular mass distribution was 1.77 and elongation at break reached 391%.

[Keywords] poly(butylene succinate); solution polymerization; melt polycondensation; stannous chloride; p -toluene sulfonic acid

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是具有良好可生物降解性能的聚合物^[1],与聚乳酸、聚羟基烷酸酯、聚己内酯等可生物降解塑料相比^[2],PBS 价格相对较低,力学性能优异,耐热性能好,热变形温度接近 100℃,是国内外在生物降解塑料研发方面的重点。但与普通塑料相比,PBS 成本价格仍较高,力学性能还达不到完全替代普通塑料的要求。所以,选取经济的合成方法、筛选高效的催化剂、优化合成工

艺、降低生产成本,特别是合成高相对分子质量、窄相对分子质量分布的 PBS,进一步改善其力学性能,在现阶段具有现实意义。

[收稿日期] 2008-08-27; [修改稿日期] 2008-11-25。

[作者简介] 张昌辉(1962—),男,陕西省周至县人,博士生,副教授,电话 13891093587,电邮 zhangch7208@163.com。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50673056);陕西省自然科学基金项目(K03099)。

PBS的合成方法主要有溶液聚合法和熔融缩聚法。溶液聚合法^[3,4]合成 PBS所需反应时间过长,生产成本偏高;熔融缩聚法^[5~12]所需反应时间短,但合成产物的相对分子质量分布较宽,因此,有必要开展溶液与熔融结合法合成 PBS的研究^[13,14]。

本工作以丁二酸和丁二醇为原料,采用溶液与熔融结合法合成了 PBS,考察了 8种单催化剂和 7种双催化剂的催化效果,测试了 PBS的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二酸:分析纯,天津市博迪化工有限公司;丁二醇:分析纯,天津市福晨化工试剂厂;氯化亚锡(SnCl_2):分析纯,西安化学试剂厂;钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBU})_4]$:化学纯,北京化工厂;对甲苯磺酸(P-TS):化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;钛酸异丙酯 $[\text{Ti}(\text{DPr})_4]$ 甲苯、辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ 、磷酸氢镁(MgHPO_4)、醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 、732型强酸性阳离子交换树脂:分析纯,西安化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

PBS的合成通常可分为酯化和缩聚两个反应。溶液聚合阶段在较低温度、常压下完成酯化反应,熔融缩聚阶段在高温、高真空度并在氮气保护下完成缩聚反应。

合成方法:将 0.1 mol 丁二酸、0.11 mol 丁二醇、50 mL 甲苯和催化剂加入到 250 mL 三口烧瓶中,安装搅拌器、分水器和回流冷凝管,控制油浴温度为 140 °C,在搅拌下反应 1 h后,将甲苯蒸出。将反应装置改为减压蒸馏装置,通氮气,搅拌下减压

至真空度为 1.3 kPa左右,油浴温度升至 230 °C,恒温反应 30 h。反应结束后,将产物趁热取出,用适量氯仿溶解,将氯仿溶液倒入适量甲醇中,产物以白色絮状物的形式析出,过滤后,在 50 °C下真空干燥后备用。

1.3 分析测试

采用美国 Waters公司 515-2414型凝胶渗透色谱(GPC)仪测定聚合物的相对分子质量,三氯甲烷为流动相,流量 0.8 mL/min,柱温 40 °C,标准样为聚苯乙烯。

采用美国 TA公司 TGA Q500型热重(TG)分析仪测定聚合物的 TG曲线,升温速率为 10 °C/min。

采用德国 Bruker公司 EQUINX55型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪测定聚合物的 FTIR谱图,KB r压片。

采用瑞士 Bruker公司 AVANCE-300型核磁共振谱(NMR)仪测定聚合物的¹H NMR,溶剂为 CDCl_3 ,以四甲基硅烷为内标。

采用承德市金建检测仪器有限公司 XWWW-20型万能实验机测试聚合物的力学性能。参考 ASTM D638《塑料拉伸性能的试验方法》,试样先经平板硫化机热压成 1 mm厚的板材,再自然冷却至室温脱模,切成哑铃型试样条,在室温、40%的相对湿度下保存一天后测试。拉伸速率为 10 mm/min,恒温(25±1) °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对合成 PBS反应的影响

考察了 8种单催化剂对合成 PBS反应的影响,实验结果见表 1。

表 1 8种单催化剂对合成 PBS反应的影响

Table 1 Effect of different single catalysts on synthesis of poly(butylene succinate) (PBS)

Sample	Catalyst	$M_n, 10^4$	$M_w, 10^4$	M_w/M_n	Colour of sample
PBS1-1	SnCl_2	8.16	15.09	1.85	Grey
PBS1-2	$\text{Ti}(\text{OBU})_4$	7.35	13.79	1.87	Brown
PBS1-3	$\text{Ti}(\text{DPr})_4$	7.18	13.58	1.89	Brown
PBS1-4	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	4.27	7.98	1.87	Brown
PBS1-5	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	3.67	6.53	1.78	Grey
PBS1-6	MgHPO_4	2.95	5.19	1.76	Grey
PBS1-7	732 Type strongly acidic cation exchange resin	2.36	4.47	1.89	Brown
PBS1-8	p-Toluene sulfonic acid (P-TS)	2.21	4.37	1.98	Light yellow
PBS1-9	Without catalyst	2.00	4.03	2.02	Dark brown

Reaction conditions: 1,4-butanediol 0.11 mol, succinic acid 0.10 mol, toluol 50 mL, catalyst 0.17 mmol; solution polymerization reaction temperature 140 °C, reaction time 1 h; melt polycondensation reaction temperature 230 °C, reaction time 3 h, vacuum 1.3 kPa, nitrogen protection.

M_n : number-average relative molecular mass; M_w : weight-average relative molecular mass; M_w/M_n : relative molecular mass distribution.

由表 1 可见, PBS 相对分子质量的大小顺序为: $\text{SnCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{DPr})_4 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2 > \text{MgHPO}_4 > 732 \text{ 型酸性阳离子交换树脂} > \text{P-TS}$; 以 SnCl_2 为催化剂合成 PBS 的相对分子质量最大, 颜色较浅; 以 P-TS 为催化剂合成 PBS 的相对分子质量最小, 颜色较深。P-TS 催化剂的催化效果不佳, 可能与其沸点 ($140\text{ }^\circ\text{C}/2.67\text{ kPa}$) 较低有关。因为, 在熔融缩聚阶段, 在高温、高真空度下, P-TS 被大量蒸出, 从而未起到催化作用。但研究发现^[13, 14], P-TS 作为单催化剂, 在溶液聚合阶段进行酯化反应时具有较快的脱水速率, 说明 P-TS 催化剂对酯化反应有较高的催化活性。

P-TS 分别与上述单催化剂组成的双催化剂对合成 PBS 反应的影响见表 2。由表 2 可见, 与单催化剂相比, 用双催化剂合成的 PBS 的相对分子质量均有所增大, 其相对分子质量分布变窄, 颜色均明

显变浅。PBS 相对分子质量的增大是 P-TS 在溶液聚合阶段有较强的催化能力及另一种催化剂在熔融缩聚阶段的催化作用共同作用的结果; 相对分子质量分布变窄与 P-TS 对酯化反应有较强的催化能力有关, P-TS 使酯化反应较完全, 原料转化率较高, 使缩聚反应能在较均一的单酯基础上进行。PBS 的颜色变浅与缩聚反应阶段反应体系中小分子数目减少、不易发生氧化反应有关。

2.2 聚合物的表征结果

PBS2-1 试样的 FTIR 谱图见图 1。由图 1 可见, $2934, 2867\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为亚甲基的特征峰; 1717 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基的特征峰; 1158 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于酯基中 C—O 键的伸缩振动。FTIR 谱图证明, PBS2-1 试样中存在酯基。PBS2-2, PBS2-3, PBS2-4 试样的 FTIR 谱图与 PBS2-1 试样的 FTIR 谱图基本相同。

表 2 双催化剂对合成 PBS 反应的影响

Table 2 Effect of composite catalysts on synthesis of PBS

Sample	Catalyst	$M_n, 10^4$	$M_w, 10^4$	M_w/M_n	Colour of sample
PBS2-1	$\text{SnCl}_2/\text{P-TS}$	8.95	15.87	1.77	White
PBS2-2	$\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{P-TS}$	7.92	15.08	1.90	Light yellow
PBS2-3	$\text{Ti}(\text{DPr})_4/\text{P-TS}$	7.55	14.18	1.88	Light yellow
PBS2-4	$\text{SnSO}_4\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{P-TS}$	5.27	9.38	1.78	Light yellow
PBS2-5	$\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{P-TS}$	4.21	7.36	1.75	White
PBS2-6	$\text{MgHPO}_4/\text{P-TS}$	3.90	5.87	1.51	White
PBS2-7	732 Type strongly acidic cation exchange resin/P-TS	2.86	4.87	1.70	Light yellow

Reaction conditions: P-TS 0.17 mmol, other catalyst 0.17 mmol, the others referred to Table 1.

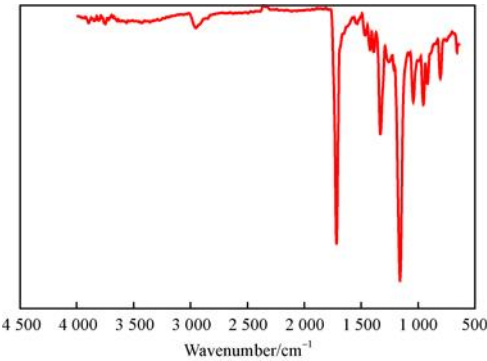


图 1 PBS2-1 试样的 FTIR 谱图
Fig 1 FTIR spectrum of PBS2-1 sample

PBS2-1 试样的 $^1\text{H NMR}$ 谱图见图 2。由图 2 可见, 化学位移 $\delta = 4.12$ 处的峰是 1, 4-丁二醇单元上靠近氧原子的两个亚甲基的质子峰; $\delta = 2.63$ 处的峰是丁二酸单元上两个亚甲基的质子峰; $\delta = 1.71$ 处的峰是 1, 4-丁二醇单元上中间两个亚甲基

的质子峰; 3 个峰面积之比为 1 : 1 : 1。
由试样的 FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 的分析结果可判断所得产物为 PBS。

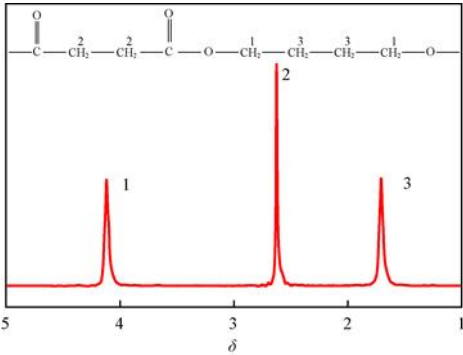


图 2 PBS2-1 试样的 $^1\text{H NMR}$ 谱图
Fig 2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of PBS2-1 sample

2.3 PBS 的力学性能

PBS 的力学性能见表 3。由表 3 可见, 随 PBS

的数均相对分子质量 (M_n) 的增大, PBS 的最大拉伸强度和断裂伸长率增大。PBS2 - 1, PBS2 - 2, PBS2 - 3 试样的 M_n 均在 7×10^4 以上, 具有较好的综合力学性能, 它们的最大拉伸强度均超过 37 MPa, 断裂伸长率都在 300% 以上。

表 3 PBS 的力学性能

Table 3 Mechanical properties of PBS

Sample	$M_n, 10^4$	Yield strength/ Maximum tensile strength/ Elongation at break, %		
		MPa	MPa	%
PBS2-1	8.95	18.2	37.5	391
PBS2-2	7.92	18.3	37.4	356
PBS2-3	7.55	18.1	37.3	342
PBS2-4	5.27	18.4	35.6	216
PBS2-5	4.21	18.0	34.8	183
PBS2-6	3.90	18.1	34.0	48

2.4 PBS 的热稳定性

PBS2 - 1 试样的 TG 曲线见图 3。由图 3 可见, PBS2 - 1 试样的 TG 曲线只出现一个台阶, 说明聚合产物为单一物质, 热分解起始温度 (热失重 5%) 为 326 °C, 热分解温度为 382 °C, 说明 PBS2 - 1 试样具有很好的热稳定性。由于 PBS 合成和加工过程的温度一般都在 250 °C 以下, 因此高相对分子质量的 PBS 在合成和加工过程中不易发生热分解反应。

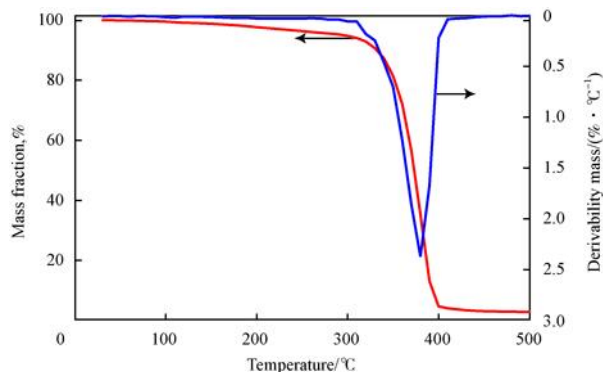


图 3 PBS2 - 1 试样的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of PBS2-1 sample

3 结论

(1) 在溶液与熔融结合法合成 PBS 的过程中, 采用单催化剂时, PBS 的相对分子质量的大小顺序为: $\text{SnCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{DPr})_4 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2 > \text{MgHPO}_4 > 732$ 型阳离子交换树脂 >

P - TS。

(2) 采用双催化剂时, 合成 PBS 的 M_n 、 M_w/M_n 和颜色均优于采用单催化剂时合成的 PBS。由 $\text{SnCl}_2/\text{P} - \text{TS}$ 双催化剂合成 PBS 的 M_n 达 8.95×10^4 , M_w/M_n 为 1.77, 断裂伸长率达 391%。

(3) PBS 的 M_n 在 7×10^4 以上时具有较好的综合力学性能, 最大拉伸强度大于 37 MPa, 断裂伸长率达 300% 以上, 并且具有很好的热稳定性。

参 考 文 献

- 高明, 王秀芬, 郭锐等. PBS 基生物降解材料的研究进展. 高分子通报, 2004, 73(5): 51~55
- 陈锡荣, 陈伟, 张伟等. 含芳香组分共聚酯的生物降解性研究. 石油化工, 2006, 35(4): 354~358
- Momoko Ishii, Masaki Okazaki, Yuji Shibasaki, et al. Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation. Biomacromolecules, 2001, 2(4): 1267~1270
- 孙杰, 刘俊铃, 廖肃然等. 高相对分子质量聚丁二酸丁二醇酯的合成与表征. 精细化工, 2007, 24(02): 117~120
- Takasu A, Iio Y, Oishi Y, et al. Environmentally Benign Polyester Synthesis by Room Temperature Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acid and Diol. Macromolecules, 2005, 38(04): 1048~1052
- Jin Hyoungjoon, Kim Ducksoo, Lee Booyoung, et al. Chain Extension and Biodegradation of Poly (Butylene Succinate) with Maleic Acid Units. Polym Phys, 2000, 38(17): 2240~2246
- Jin Hyoungjoon, Lee Booyoung, Kim Malnam, et al. Thermal and Mechanical Properties of Mandelic Acid-Copolymerized Poly (Butylene Succinate) and Poly (Ethylene Adipate). Polym Phys, 2000, 38(11): 1504~1511
- Kazuki Ishihara, Suguru Ohara, Hisashi Yamamoto. Direct Condensation of Carboxylic Acids with Alcohols Catalyzed by Hafnium (IV) Salts. Science, 2000, 290(5494): 1140~1142
- 朱孝恒, 陈伟, 祝桂香等. 稀土 - 钛催化剂上制备的聚 (对苯二甲酸丁二醇酯 - co - 丁二酸丁二醇酯) 的结构与性能. 石油化工, 2007, 36(3): 293~297
- 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 一种用稀土催化剂合成聚酯的方法. 中国, CN 1796433. 2006
- 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 一种用于可降解聚酯合成的催化剂体系及其应用. 中国, CN 1796434. 2006
- 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院. 可生物降解的线型无规共聚酯及其制备方法和应用. 中国, CN 1807485. 2006
- 张昌辉, 赵霞, 张敏. 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 合成工艺的研究. 塑料, 2008, 37(10): 11~13
- 张昌辉, 张敏, 赵霞. 溶液熔融相结合法合成聚丁二酸丁二醇酯. 现代化工, 2008, 28(10): 54~56

(编辑 李治泉)