

# 锌系杂多酸离子液体催化合成 聚戊二酸乙二醇酯的研究

王雪健, 徐铁军\*, 郭立颖, 孙莹晰

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:**制备了4种锌系杂多酸离子液体催化剂,利用FT-IR、UV、TGA及SEM对其进行表征与测试。将4种杂多酸离子液体用于催化戊二酸二甲酯与碳酸乙烯酯反应合成聚戊二酸乙二醇酯,并利用FT-IR、TGA、DSC、CTM、GPC对聚戊二酸乙二醇酯进行测定分析。结果表明,  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  催化剂催化效果最佳,在220℃、4.5 h、戊二酸二甲酯与碳酸乙烯酯的投料摩尔比为1:1.5、催化剂质量为总投料质量的0.8%的条件下,聚戊二酸乙二醇酯的预聚物收率达到59.27%,选择性达到63.59%。缩聚反应的温度为235℃时聚酯分子质量达到最高,且具有良好的热稳定性、拉伸性能及可生物降解性能。

**关键词:**杂多酸离子液体;碳酸乙烯酯;戊二酸二甲酯;聚戊二酸乙二醇酯;可生物降解聚酯

中图分类号:TQ323.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0125-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.024

## Study on synthesis of polyethylene glutarate over zinc-based heteropolyacid ionic liquid

WANG Xue-jian, XU Tie-jun\*, GUO Li-ying, SUN Ying-xi

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** Four kinds of zinc-based heteropoly acid ionic liquid catalysts are prepared, and characterized by means of FTIR, UV, TGA and SEM. They are employed to catalyze the reaction between dimethyl glutarate and ethylene carbonate to synthesize polyethylene glutarate that is measured and analyzed by means of FTIR, TGA, DSC, CTM and GPC. The results show that  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  catalyst presents the best catalytic effect. The yield of the prepolymer of polyethylene glutarate reaches 59.27% and the selectivity reaches 63.59% over  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  catalyst when the reaction temperature is 220℃, the reaction has performed for 4.5 h, the molar ratio of dimethyl glutarate to ethylene carbonate is 1:1.5, and the dosage of catalyst is 0.8% that of total feed mass. The optimum temperature for the polycondensation reaction is 235℃, the prepared polyethylene glutarate reaches the highest molecular weight, and shows good thermal stability, tensile properties and biodegradability.

**Key words:** heteropolyacid ionic liquid; ethylene carbonate; dimethyl glutarate; polyethylene glutarate; biodegradable polyester

可生物降解聚合物能有效解决废弃高分子材料难以在自然环境中降解的问题<sup>[1-6]</sup>。聚丁二酸乙二醇酯(PES)是一种可生物降解高分子材料<sup>[7]</sup>,目前,合成聚丁二酸乙二醇酯(PES)大多采用酯交换聚合<sup>[8]</sup>,但该方法会产生大量甲醇,经济效益不高。戊二酸二甲酯与丁二酸二甲酯具有类似的化学结构,可利用戊二酸二甲酯与碳酸乙烯酯直接耦合反应合成一种可生物降解聚酯,并同时联产碳酸二甲酯(DMC)。且其原料碳酸乙烯酯是由CO<sub>2</sub>与环氧乙烷(EO)所制备,能很大程度上减少碳排放,响应我国提出的“碳达峰”、“碳中和”的发展目标。

据相关文献<sup>[9]</sup>中报道,传统催化剂的效果不佳,距离工业化应用仍存在差距,但离子液体与杂多酸结合形成的杂多酸离子液体具有较好的催化性

能<sup>[10-12]</sup>。目前,已被广泛研究应用的绿色清洁且催化性能优异的离子液体作为合成可生物降解聚酯的催化剂鲜有报道。因此,笔者设计并制备了具有更高催化活性与稳定性的锌系杂多酸离子液体,将其应用于该反应工艺路线中,可以解决塑料污染带来的环境压力等问题。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

1-甲基咪唑、氯代正丁烷、钨酸钠,上海麦克林有限公司生产;硝酸锌,天津市光复科技发展有限公司生产;无水硫酸钛,科恩试剂生产;四氯化锡、硫酸铁、钛酸四丁酯、醋酸锌,上海阿拉丁试剂有限公司生产;磷酸盐缓冲溶液, pH=7.4, 上海阿拉丁生化

收稿日期:2023-10-12;修回日期:2023-12-04

基金项目:国家自然科学基金项目(22278271)

作者简介:王雪健(1998-),女,硕士生,主要从事离子液体绿色工业催化方面的研究,3464890353@qq.com;徐铁军(1967-),男,硕士,教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,xtjltt@126.com。

科技股份有限公司生产;诺维信固化脂肪酶 435,诺维信(中国)生物技术有限公司生产;碳酸乙烯酯、戊二酸二甲酯,上海阿拉丁试剂有限公司生产。

## 1.2 仪器及试剂

MAGNA-IR750 傅里叶红外光谱仪,美国尼高力仪器公司生产;UV-2600 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司生产;GC9790 plus 气相色谱仪,浙江福立分析仪器股份有限公司生产;HCT-4 热重分析仪,北京恒久实验设备有限公司生产;DSC822<sup>e</sup> 差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多公司生产;SU 8220 场发射扫描电镜,日本日立公司生产;CMT-6104 微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检验有限公司生产;Agilent 1260 凝胶渗透色谱,美国安捷伦科技有限公司生产;SHA-CA 水浴恒温振荡器,常州市江南实验仪器厂生产。

## 2 实验方法

### 2.1 杂多酸离子液体催化剂的制备

称取 0.4 mol 的 1-甲基咪唑置于三口烧瓶中,以缓慢速度滴加 0.56 mol 的氯代正丁烷,80℃ 反应 40 h 后,旋蒸后并干燥,得到黄色中间体 I<sup>[13-14]</sup>。

称取 0.055 mol 的钨酸钠溶解于蒸馏水中,煮沸后,将 pH 调节为 6,缓慢滴加 0.005 mol 的硝酸锌溶液,滴加后反应 30 min;调节 pH 为 3,再缓慢滴加 0.005 mol 的配位金属盐溶液无水硫酸钛,滴加后反应 2 h,反应结束后,静置室温,得到配位金属的锌系缺位 Keggin 型杂多酸中间体 II。

将 0.005 mol 中间体 I 溶于蒸馏水中,将中间体 I 缓慢加入中心体 II 中,形成沉淀之后冷却静置 24 h,抽滤后用蒸馏水洗涤获取沉淀物,在 70℃ 下干燥 12 h,记为  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ,其他多金属氧酸盐离子液体催化剂的制备方法同上,记为  $[\text{Bmim}]_n\text{ZnW}_{11}\text{MO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{M} = \text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ )。

杂多酸离子液体催化剂的制备过程如图 1 所示。

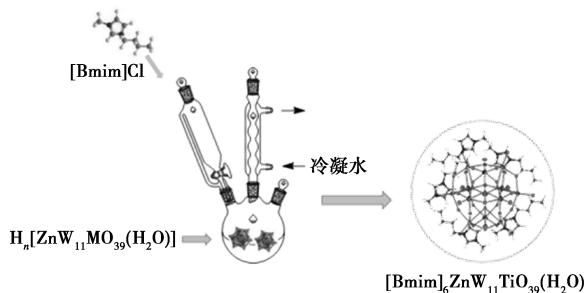


图 1 锌系杂多酸离子液体的制备过程

### 2.2 锌系杂多酸离子液体催化剂的催化效果的评价

在反应体系中加入锌系杂多酸离子液体催化剂,具体评价条件和过程如下:

第 1 步是酯交换反应。称取 0.2 mol 戊二酸二甲酯、0.2 mol 碳酸乙烯酯和总原料量 1.0% 的催化剂,混合加入四口烧瓶中进行机械搅拌。开启  $\text{N}_2$  保护,缓慢升高温度至 210~220℃,继续反应 3~4 h,反应过程中收集联产物碳酸二甲酯。待馏出液停止馏出时,则第 1 步反应结束,抽真空压力至 1.0~1.3 kPa,以除去反应的单体,得聚二酸乙二醇酯的预聚物。用气相色谱仪检测馏出产物纯度,计算转化率、收率以及选择性<sup>[15]</sup>。

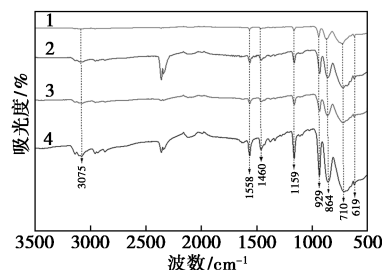
第 2 步是真空缩聚反应。温度在 220~230℃ 以下并抽真空减压至 300 Pa 以内,将上述聚酯的预聚物在此条件下反应 4 h,得到聚戊二酸乙二醇酯。

## 3 结果与分析

### 3.1 锌系杂多酸离子液体催化剂的结构表征

#### 3.1.1 锌系杂多酸离子液体催化剂的红外表征

对 4 种锌系离子液体催化剂进行红外结构表征分析,结果如图 2 所示。



1— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 2— $[\text{Bmim}]_8\text{ZnW}_{11}\text{ZnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ;  
3— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 4— $[\text{Bmim}]_7\text{ZnW}_{11}\text{FeO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$

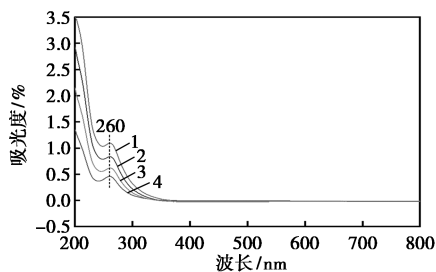
图 2 锌系杂多酸离子液体催化剂的红外光谱图

由图 2 可知,619  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为杂多酸内中心钨氧四面体的反对称伸缩振动峰,710  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为杂多酸三金属簇内公用的桥氧键的反对称伸缩振动峰,864  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为三金属簇之间的共用桥氧键的反对称伸缩振动峰,929  $\text{cm}^{-1}$  附近的强峰为杂多酸配原子钨与端基氧之间的反对称伸缩振动峰,1159  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为咪唑环的伸缩振动峰,1460  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为  $-\text{CH}_3$  的变形振动峰,1558  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为咪唑环的骨架振动峰,3075  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为咪唑的 C—H 伸缩振动,与相关文献<sup>[16-17]</sup>中的报道相符。综上所述,初

步可知杂多酸离子液体催化剂制备成功。

### 3.1.2 锌系杂多酸离子液体的紫外表征

对4种锌系离子液体催化剂进行紫外表征分析,结果如图3所示。



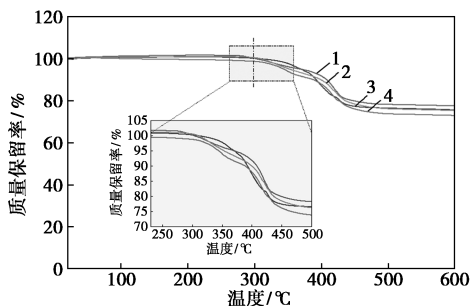
1— $[\text{Bmim}]_8\text{ZnW}_{11}\text{ZnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 2— $[\text{Bmim}]_7\text{ZnW}_{11}\text{FeO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ;  
3— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 4— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$

图3 锌系杂多酸离子液体催化剂的UV谱图

由图3可知,4种杂多酸离子液体均在260 nm处出现明显的紫外端基氧原子—配原子的荷移跃迁的特征吸收峰。与相关文献[18]的报导一致,进一步证明合成的杂多酸离子液体催化剂制备成功。

### 3.1.3 锌系杂多酸离子液体催化剂的热稳定性测试

对4种锌系离子液体催化剂进行热失重分析,结果如图4所示。



1— $[\text{Bmim}]_8\text{ZnW}_{11}\text{ZnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 2— $[\text{Bmim}]_7\text{ZnW}_{11}\text{FeO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ;  
3— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ ; 4— $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$

图4 锌系杂多酸离子液体催化剂的热重谱图

由图4可知,从室温加热至300°C,锌系杂多酸离子液体催化剂基本没有失重。300~431°C催化剂失重较快,这是由于杂多酸阴离子与有机阳离子的分解所造成的。431~600°C催化剂基本分解完成。表明该锌系杂多酸离子液体催化剂具有优异的热稳定性。

### 3.1.4 锌系杂多酸离子液体催化剂的表观形貌

对锌系离子液体催化剂进行了SEM测试,结果如图5所示。

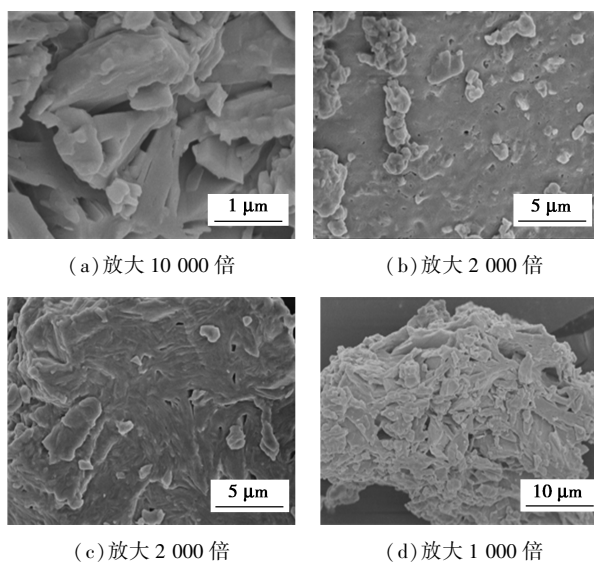


图5  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  催化剂的SEM图

由图5可知,杂多酸离子液体的形貌呈不规则立体结构,与普通Keggin型杂多酸的光滑表面不同,这是因为离子液体比较黏稠,其覆盖在杂多酸表面导致催化剂表面粗糙,综合分析,锌系杂多酸离子液体催化剂制备成功。

## 3.2 催化剂催化性能的测试

### 3.2.1 催化剂的性能比较

制备的4种锌系杂多酸离子液体催化剂分别催化戊二酸二甲酯与碳酸乙烯酯反应合成聚戊二酸乙二醇酯,同样条件下比较传统催化剂的催化效果。加入催化剂的质量是总原料质量的1.0%,第1步酯交换反应温度为210~220°C,反应时间为3~4 h;第2步缩聚反应温度为220~230°C,反应时间为4 h。以转化率、选择性和产率为考察指标,对比研究其催化性能,结果如表1所示。

表1 催化剂种类对催化性能的影响

催化剂	收率/%	选择性/%	转化率/%
$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	17.50	24.24	72.17
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	23.54	29.52	79.72
$[\text{Bmim}]_7\text{ZnW}_{11}\text{FeO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	26.23	31.71	82.71
$[\text{Bmim}]_8\text{ZnW}_{11}\text{ZnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	32.20	35.49	91.52
$[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	41.33	45.83	90.18
$[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	45.63	52.71	86.56

从表1可知, $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 的催化效果最佳,其预聚物的选择性达52.71%,收率达45.63%。其余杂多酸离子液体不同配位金属的催化活性依次为:Sn>Zn>Fe。

### 3.2.2 催化过程工艺参数的优化

将催化效果最佳的  $[Bmim]_6ZnW_{11}TiO_{39}(H_2O)$  作为催化该反应的催化剂,考察酯交换温度、投料比、酯交换时间、催化剂质量分数对聚戊二酸乙二醇酯预聚物选择性和收率产生的影响,设计了正交实验,结果如表 2 所示。

表 2 工艺参数对催化过程的影响

试验 编号	因素				预聚 物收 率/%	选择 性/%
	酯交换 温度 $T/$ $^{\circ}C$	投料比 $n(EC)/$ $n(C_7H_{12}O_4)$	催化剂 质量分 数/%	酯交换 时间 $t/$ h		
1	1(210)	1(1)	1(0.8)	1(4.0)	35.66	38.39
2	1(210)	2(1.5)	2(1.0)	2(4.5)	51.43	55.26
3	1(210)	3(2.0)	3(1.2)	3(5.0)	52.81	54.67
4	2(220)	1(1)	2(1.0)	3(5.0)	45.35	50.63
5	2(220)	2(1.5)	3(1.2)	1(4.0)	46.39	52.51
6	2(220)	3(2.0)	1(0.8)	2(4.5)	56.89	60.58
7	3(230)	1(1)	3(1.2)	2(4.5)	43.87	49.45
8	3(230)	2(1.5)	1(0.8)	3(5.0)	51.63	53.72
9	3(230)	3(2.0)	2(1.0)	1(4.0)	45.01	50.08
$K_{j1}$	139.90/ 148.32	124.88/ 138.47	144.18/ 152.69	127.06/ 140.98	—	—
$K_{j2}$	148.63/ 163.72	149.45/ 161.49	141.79/ 155.97	152.19/ 165.29	—	—
$K_{j3}$	140.51/ 153.25	154.71/ 165.33	143.07/ 156.63	149.79/ 159.02	—	—
$k_{j1}$	46.63/ 49.44	41.63/ 46.16	48.06/ 50.90	42.35/ 46.99	—	—
$k_{j2}$	49.54/ 54.57	49.81/ 53.83	47.26/ 51.99	50.73/ 55.10	—	—
$k_{j3}$	46.84/ 51.08	51.36/ 55.11	47.69/ 52.21	49.93/ 53.01	—	—
$R$	2.91/ 5.13	9.73/ 8.95	0.8/ 1.31	8.38/ 8.11	—	—

由表 2 可知,四因素对该反应生成预聚物收率和选择性的影响程度均为:投料比>反应时间>反应温度>催化剂用量。最佳工艺条件为:碳酸乙烯酯与戊二酸二甲酯的最佳投料摩尔比为 1.5、酯交换反应时间为 4.5 h、反应温度为 220 $^{\circ}C$ 、催化剂质量为总投料质量的 0.8%,在此条件下,其聚戊二酸乙二醇酯的预聚物收率达到 59.27%,选择性达到

63.59%。

在缩聚反应中,缩聚时间为 4 h,探究缩聚反应温度对聚酯分子质量的影响。经测定和计算得出了不同缩聚温度下聚酯的  $\eta$  值如图 6 所示。

聚酯的  $\eta$  值的计算式为:

$$[\eta] = \{2[\eta_{sp} - \ln(\eta_r)]\}^{1/2}/c \quad (1)$$

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (2)$$

式中:[ $\eta$ ]为特性黏数,dL/g; $\eta_r$ 为相对黏度,量纲为 1; $\eta_{sp}$ 为增比黏度,量纲为 1; $C$ 为所配聚合物溶液质量浓度,g/dL; $t_0$ 为纯溶剂所需时间,s; $t$ 为所配制聚合物溶液所需时间,s。

由图 6 可知,随着缩聚温度的增加,聚戊二酸乙二醇酯的特性黏数先上升后下降,缩聚温度 235 $^{\circ}C$ 时,[ $\eta$ ]达到最大为 0.83 dL/g,因此,该缩聚反应的最佳温度为 235 $^{\circ}C$ 。

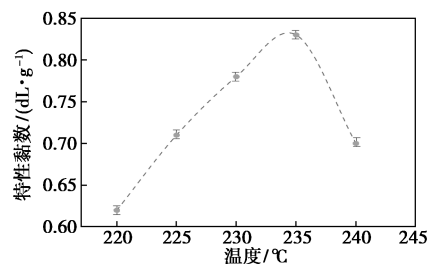


图 6 不同缩聚温度下合成的聚戊二酸乙二醇酯的特性黏数

### 3.3 聚戊二酸乙二醇酯的结构表征与性能测试

#### 3.3.1 聚戊二酸乙二醇酯的红外结构表征

对聚合产物进行了红外结构表征分析,结果如图 7 所示。

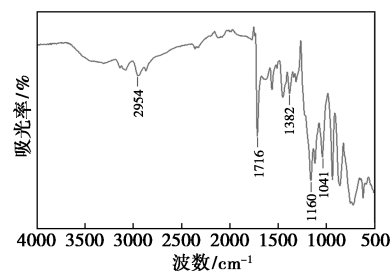


图 7 聚戊二酸乙二醇酯的红外光谱图

由图 7 可知,1 041、1 160  $cm^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰为—C—O,1 382  $cm^{-1}$ 附近的弯曲振动峰为—CH<sub>2</sub>,1 716  $cm^{-1}$ 附近处的伸缩振动吸收峰为酯键中羰基—C=O,2 954  $cm^{-1}$ 附近处的伸缩振动峰为—CH<sub>2</sub>。根据峰型和出峰位置,与相关文献[19]中的报导一致,生成的聚酯产品为聚戊二酸乙二醇酯。

### 3.3.2 聚戊二酸乙二醇酯的热稳定性

对聚戊二酸乙二醇酯进行热失重分析,结果如图8所示。

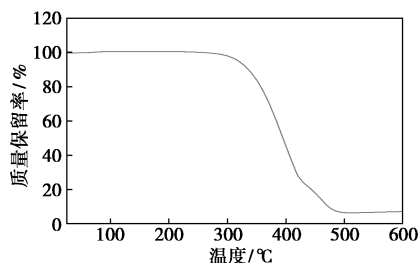


图8 聚戊二酸乙二醇酯的热重谱图

由图8可知,从室温到加热至290℃,聚酯失重变化较小;290~453℃,聚合产品开始失重,快速分解;453~600℃,聚合产品分解基本完成,说明所制备的聚合产品有优异的热稳定性。

### 3.3.3 聚戊二酸乙二醇酯的热性能分析

对聚戊二酸乙二醇酯进行了热性能分析,结果如图9所示。

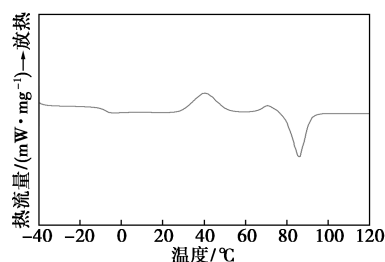


图9 产物聚戊二酸乙二醇酯的DSC升温曲线

由图9可知,聚合物的玻璃化转变温度 $T_g = -6.76^\circ\text{C}$ ,其 $T_g$ 数值相对较低,高分子链较柔顺,与相关文献[20]中的报道基本一致。聚合产物的结晶熔融温度 $T_m = 85.69^\circ\text{C}$ ,其熔融温度略低于纯的聚丁二酸乙二醇酯,有利于聚酯材料的成型加工,且节省加工能耗。

### 3.3.4 聚戊二酸乙二醇酯的力学性能分析

对聚戊二酸乙二醇酯进行了力学性能分析,结果如图10所示。

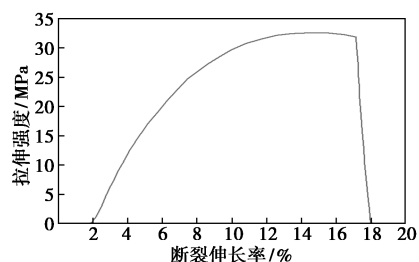


图10 聚戊二酸乙二醇酯的拉伸应力-应变曲线

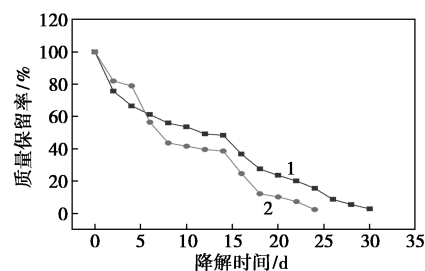
由图10可见,聚戊二酸乙二醇酯的拉伸强度达31.9 MPa,断裂伸长率为17.2%。可完全用作通用塑料。

### 3.3.5 聚戊二酸乙二醇酯分子质量的测定

利用凝胶渗透色谱对聚戊二酸乙二醇酯分子质量进行测定。结果其数均分子质量 $\bar{M}_n$ 可达18 630, $\bar{M}_w$ 达到31 209, $\bar{M}_z$ 为58 266,其对应的分布指数 $D$ 为1.675 2。

### 3.3.6 聚戊二酸乙二醇酯的生物降解性能

将聚合物样品称重放入离心管,加入1.2 mg的脂肪酶和10 mL的磷酸缓冲溶液。置于37℃、150 r/min的恒温振荡器中进行生物降解测试,每48 h换1次酶缓冲溶液。经真空干燥后利用失重法对试样进行质量损失计算<sup>[21]</sup>,结果如图11所示。



1—聚丁二酸乙二醇酯;2—聚戊二酸乙二醇酯

图11 聚戊二酸乙二醇酯的酶解测试数据图

由图11可知,2种聚合物的质量剩余2.4%~2.5%时,PES降解时间为30 d,而聚戊二酸乙二醇酯降解时间仅需24 d。因此,聚戊二酸乙二醇酯具有良好的可生物降解性能。

## 3.4 杂多酸离子液体催化聚戊二酸乙二醇酯的机理

根据实验数据、现象及相关文献[22]报道,揭示并探讨了杂多酸离子液体催化剂催化该反应的反应机理,如图12所示。负载在杂多酸离子液体表面的离子液体基团中的氢原子与戊二酸二甲酯中的羰基碳原子结合,进而共同发生分子间亲核反应,经内部电子转移形成过渡态配合物(I)。与此同时,另一分子的戊二酸二甲酯以同样方式进行结合,发生分子间亲核反应,共同形成过渡态配合物(II)。随后,羰基的C—O键分别断裂,生成产物聚戊二酸乙二醇酯预聚物和DMC。最后,生成的聚戊二酸乙二醇酯预聚物继续以上述方式进行下一个亲核反应循环过程,进一步生成更长链的聚戊二酸乙二醇酯预聚物和DMC,最终聚戊二酸乙二醇酯预聚物之间再进一步缩聚生成聚戊二酸乙二醇酯。

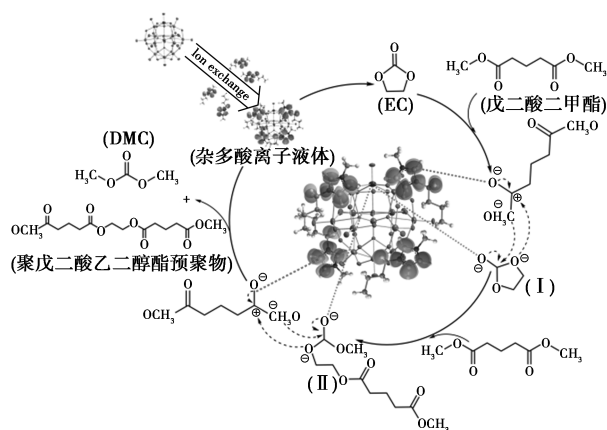


图 12 杂多酸离子液体催化剂的催化反应机理

## 4 结论

(1) 成功制备了 4 种锌系杂多酸离子液体, 对其化学结构、分子结构、热稳定性及催化剂形貌进行测试与分析。将其应用于碳酸乙烯酯与戊二酸二甲酯合成聚戊二酸乙二醇酯的反应中, 并对其催化效果进行评价, 对最优催化剂  $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$  进行工艺优化, 在反应温度为  $220^\circ\text{C}$ 、反应时间为 4.5 h、碳酸乙烯酯与戊二酸二甲酯的投料摩尔比为 1.5、催化剂质量为总投料质量的 0.8% 的条件下, 聚戊二酸乙二醇酯的预聚物收率达到 59.27%, 选择性达到 63.59%。

(2) 缩聚反应条件最佳时, 缩聚温度为  $235^\circ\text{C}$  时, 其产物的特性黏数最大值为  $0.83 \text{ dL/g}$ 。

(3) 成功合成了聚戊二酸乙二醇酯, 测试结果表明, 其具有优异的热稳定性、拉伸性能及可生物降解性能。

## 参考文献

- [1] Lenz R W, Marchessault R H. Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(1): 1-8.
- [2] Lim L T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(8): 820-852.
- [3] Xu J, Guo B H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization [J]. *Biotechnology Journal*, 2010, 5(11): 1149-1163.
- [4] He Y S, Zeng J B, Liu G C, et al. Super-tough poly(L-lactide)/crosslinked polyurethane blends with tunable impact toughness [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(25): 12857-12866.
- [5] Qiu Z B, Wen G. In situ ring-opening polymerization of poly(L-lactide)-graft-graphene oxide and its effect on the crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(L-lactide) at low loadings [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19): 9463-9470.
- [6] Liu G C, He Y S, Zeng J B, et al. In situ formed crosslinked polyurethane toughened polylactide [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(7): 2530-2540.
- [7] Jing X, Qiu Z. Influence of thermally reduced graphene low-loadings on the crystallization behavior and morphology of biodegradable poly(ethylene succinate) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1): 498.
- [8] Morales-Huerta J C, De Ibarduya A M, Muoz-Guerra S. A green strategy for the synthesis of poly(ethylene succinate) and its copolyesters via enzymatic ring opening polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 514-519.
- [9] Zeng J B, Li Y D, Li W D, et al. Synthesis and properties of poly(ester urethane)s consisting of poly(L-lactic acid) and poly(ethylene succinate) segments [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1706-1711.
- [10] Huddleston J G, Rogers R D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction [J]. *Chemical Communications*, 1998(16): 1765-1766.
- [11] Brennecke J F, Blanchard L A, Becklan E J, et al. Ionic liquids [J]. *Nature*, 1999, (28): 399.
- [12] 顾彦龙, 石峰, 邓友全. 室温离子液体浸取分离牛磺酸与硫酸钠固体混合物 [J]. *化学学报*, 2004, 62(5): 532-536.
- [13] 万恒, 张毅, 余磊, 等. 咪唑类离子液体制备工艺的优化 [J]. *安徽化工*, 2017, 43(2): 77-79.
- [14] 赵卫星, 姜红波, 张来新. 咪唑类离子液体的制备与合成 [J]. *贵州化工*, 2010, 35(4): 8-15.
- [15] 郝清泉, 张婷婷, 朱建华. 复杂反应体系的产物收率和选择性探讨 [J]. *当代化工*, 2019, 48(7): 1535-1538.
- [16] 韦岳伽. 杂多酸离子液体催化剂的制备及其催化性能的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [17] 王中天. 杂多酸类离子液体/希夫碱金属催化  $\alpha$ -蒎烯氧化反应研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [18] 丁永萍. 基于杂多酸的咪唑类离子液体的合成、表征及催化性能研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2011.
- [19] 马楷, 刘绍英, 姚洁, 等. 金属醋酸盐催化合成聚丁二酸乙二醇酯预聚体和碳酸二甲酯 [J]. *应用化学*, 2010, (11): 1276-1281.
- [20] Zeng J B, Zhu Q Y, Li Y D, et al. Unique crystalline/crystalline polymer blends of poly(ethylene succinate) and poly(p-dioxanone): Miscibility and crystallization behaviors [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(46): 14827-14833.
- [21] 钱杨, 巫晓华, 蒋佳莉, 等. 聚丁二酸乙二醇酯及其共聚酯的生物降解性能 [J]. *合成纤维*, 2014, 43(2): 1-4.
- [22] 唐文强, 刘绍英, 白元盛, 等. 有机锡催化碳酸乙烯酯与丁二酸二甲酯耦合反应 [J]. *化工学报*, 2016, 67(10): 4187-4195. ■