

溶液熔融相结合法合成聚丁二酸丁二醇酯

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:研究了溶液熔融相结合的方法合成聚丁二酸丁二醇酯(PBS),对聚合反应的催化剂进行了筛选,对其合成工艺中的影响因素进行了研究。在最佳合成工艺下,使用双催化剂可以在 4 h 内得到相对数均分子质量 7.55×10^4 ,分子质量分布 1.8781 的 PBS。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;双催化剂;溶液与熔融缩聚相结合

中图分类号:O633.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)10-0054-03

synthesis of poly(butylene succinate)(PBS) by solution polycondensation combined with melt polycondensation

ZHANG Chang-hui, ZHANG Min, ZHAO Xia

(Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to study the synthesis of poly(butylene succinate)(PBS) by solution polycondensation combined with melt polycondensation, screening of catalyst for polymerization reaction, and the factors influencing the synthetic process are investigated and the optimum conditions are obtained. The result shows that under optimum conditions the reaction time can be reduced to 4 hours and the poly(butylene succinate)(PBS) can be obtained with a number-average molecular weight (M_n) of 75 500 and the distribution can be about 1.8781.

Key words: PBS; biscatalyst; solution polycondensation combined with melt polycondensation

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己内酯(PCL)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等降解塑料相比价格低廉,成本仅为后几种的 1/3 甚至更低,加工、应用性能则较好。目前文献报道的聚丁二酸丁二醇酯的合成方法多为直接酯化聚合法,主要包括熔融缩聚法^[1]、溶液聚合法^[2]、溶液熔融相结合法^[3]。其中,中国科学院上海有机化学研究所共聚 PBS 聚酯合成时使用溶液与熔融缩聚相结合法,反应时间太长,而且生成的共聚物相对分子质量也不是很高。笔者对溶液熔融相结合进行了改进,缩短了反应时间,得到高相对分子质量的 PBS。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二酸(AS)、丁二醇(BD)、异丙氧基钛 $[Ti(iOPr)_4]$ 、甲苯、辛酸亚锡 $[Sn(Oct)_2]$ 、磷酸氢镁 $(MgHPO_4)$ 、三氟化硼乙醚 $[BF_3(C_2H_5)_2O]$ 、乙酸锌 $[Zn(OAc)_2]$ 、强酸性阳离子交换树脂(732 型),均为分析纯;对甲苯磺酸(P-TS),化学纯。以上化学试

剂均未进一步精制、纯化而用于合成。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的筛选

将 0.1 mol 丁二酸、0.11 mol 丁二醇、催化剂和 50 mL 甲苯加入到 250 mL 三口圆底烧瓶中。安装搅拌装置、分水装置、回流装置,然后置于油浴中加热,搅拌,140℃ 恒温反应 2 h,记录每个小时生成的水量,2 h 后快速升温到 200℃ 恒温反应 2 h,记录每个小时生成的水量,200℃ 2 h 后停止反应。选择 $Ti(iOPr)_4$ 、P-TS、 $Sn(Oct)_2$ 、732 型、 $MgHPO_4$ 、 $BF_3(C_2H_5)_2O$ 、 $Zn(OAc)_2$ 、P-TS + $Ti(iOPr)_4$ 作为催化剂,用溶液法通过出水量对各催化剂效果进行了简单的比较^[4],从表 1 初步得出结论:P-TS 在 140℃ 时催化效果最好,可使丁二酸和丁二醇在较短的时间内完成酯化, $Ti(iOPr)_4$ ^[5]在 200℃ 时催化效果最好,可使缩聚反应快速进行,两者同时使用时效果更好,在 140℃ 时 1 h 脱水量达到 2.0 mL 可以完成酯化,因此在高相对分子质量 PBS 的合成时选用 P-TS 和

收稿日期:2008-07-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50673056);陕西省自然科学基金资助项目(K03099)

作者简介:张昌辉(1962-),男,博士生,副教授,主要从事可降解材料的研究,zhangch7208@163.com。

Ti(*i*OPr)₄ 两种物质作为催化剂,在 140℃ 时反应 1 h 先完成酯化,然后再蒸出溶剂,进行降压缩聚。

表 1 不同催化剂作用下的出水量

催化剂	时间			
	1 h	2 h	3 h	4 h
Ti(<i>i</i> OPr) ₄	0.7	1.0	2.8	3.4
P-TS	1.8	2.6	3.4	3.4
Sn(Oct) ₂	0.8	1.0	2.7	2.8
732 型	0.3	0.6	3.0	3.1
MgHPO ₄	0.7	1.5	2.5	2.7
BF ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O	1.0	1.3	1.6	2.0
Zn(OAc)	0.7	1.5	3.2	3.3
无催化剂	0.7	1.1	2.8	3.0
P-TS + Ti(<i>i</i> OPr) ₄	2.0	2.6	3.4	3.5

1.2.2 样品制备

将丁二酸、丁二醇、不同量的催化剂和 50 mL 甲苯加入到 250 mL 三口圆底烧瓶中。安装机械搅拌装置、分水装置,回流装置,搅拌下油浴温度为 140℃ 反应 1 h,然后停止搅拌,打开分水器活塞,将甲苯蒸出。去掉分水装置、回流装置,改为减压蒸馏装置。通入氮气、搅拌下,将油浴温度升至 200℃ 以上某温度,将内压减至 1 330 Pa (10 mmHg) 左右,200℃ 以上某温度恒温反应一定的时间,停止加热,停止搅拌,移出油浴,趁热取出 PBS,降至室温后,适量氯仿溶解 PBS,将聚酯的氯仿溶液倒入适量甲醇中,聚酯以白色絮状物形式析出,过滤后,在 50℃ 下真空干燥后备用。

1.2.3 分析测试

聚合物相对分子质量用美国 Waters 公司 515-2414 型凝胶渗透色谱仪测试,三氯甲烷为流动相,流出速度 0.8 mL/min,柱温 40℃,标准样为聚苯乙烯;核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 用德国 Bruker 公司 AVAVCF 300 MHz 型核磁共振谱仪测定,溶剂为 CDCl₃,以四甲基硅烷为内标;傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 用德国 Bruker 公司的 EQUINX 55 型红外光谱仪测量, KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 最佳合成工艺

在丁二酸与丁二醇摩尔比、催化剂用量、反应时间一定情况下,研究反应温度的影响。结果表明,随着反应温度升高,而所得聚合物的数均分子质量则

随着温度的升高呈现出先增大后减小的趋势,当温度在 220~240℃ 时,所得聚合物的相对分子质量较高,说明反应温度低于 220℃ 时缩聚反应较慢,反应温度高于 240℃ 时,热降解反而增加,聚合物易于解聚成低聚物。故最佳反应温度应在 230℃。

固定丁二酸与丁二醇摩尔比、催化剂用量,缩聚反应温度为 230℃,聚酯的数均分子质量随着反应时间延长而增大,在 3.0 h 达到最大值后再延长反应时间对相对分子质量的提高不大,反而由于热降解略有降低,因此最佳反应时间应为 3.0 h。

当缩聚反应时间 3.0 h、缩聚温度定于 230℃、丁二酸用量为 0.1 mol、对甲苯磺酸的用量不变,而催化剂 Ti(*i*OPr)₄ 的用量分别为 0.0145、0.029、0.058、0.115、0.175、0.232 mmol 时,对聚合物相对分子质量的影响如图 1 所示。相对分子质量随着催化剂用量的增大呈现出先增加后降低的趋势,当用量在 0.170 mmol 时,所得聚合物的相对分子质量较大。

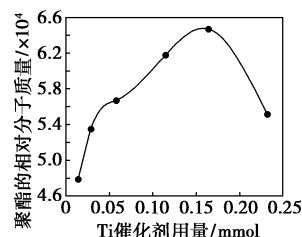


图 1 Ti(*i*OPr)₄ 催化剂用量对合成 PBS 的影响

二酸和二醇发生聚合反应首先生成大量的水,而金属钛催化剂极易跟—NH₂、—OH、—COOH、—CONH₂ 等极性基团反应,特别是极易跟水发生水解反应,造成催化剂活性降低。笔者研究了催化剂添加顺序对 PBS 聚合反应的影响,即将催化剂一开始即加入反应装置或者酯化脱水之后再加入催化剂,其聚合后的数均分子质量分别为 5.97 × 10⁴、6.02 × 10⁴,变化不大 (M_w/M_n 分别为 1.8021、1.7804)。但是脱水后当温度高于 200℃ 往反应装置中加入催化剂时立即有白烟生成,造成 Ti(*i*OPr)₄ 催化剂的浪费。因此应在反应初始时将原料和 Ti(*i*OPr)₄ 催化剂同时加入进行反应。

实验结果还显示,当真空度较高时,生成的水分子逸出的速度较快,随着反应时间的增加聚酯黏度增加很快,生成的聚酯的相对分子质量也较高。

综上,溶液熔融相结合合法合成 PBS 的最佳工艺为: n (丁二酸): n (丁二醇) = 1:1.1; Ti(*i*OPr)₄ 用量为丁二酸用量的 1/600 mol,加入适量对甲苯磺酸,以甲苯为溶剂,140℃ 反应 1 h 完成酯化,随后蒸出

甲苯,改为减压蒸馏装置。在通氮气、搅拌下,油浴温度升至 230℃,将内压减至 1 330 Pa(10 mmHg)左右,230℃恒温反应 3.0 h。即可得到相对高分子质量的 PBS。并且在最佳熔融溶液相结合工艺下得到相对数均分子质量 7.55×10^4 ,重均分子质量 14.18×10^4 、质量分布 1.8781 的 PBS。

2.2 结构鉴定

图 2 中 $1\ 719\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 149\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,证明了酯基的存在, $3\ 000 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 未见羟基的吸收,说明端羟基含量低,样品具有较高的相对分子质量。

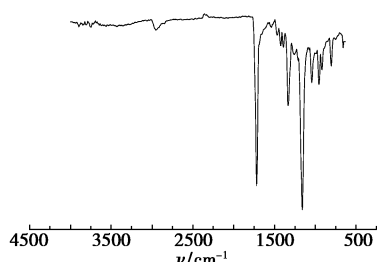


图 2 PBS 的红外光谱图

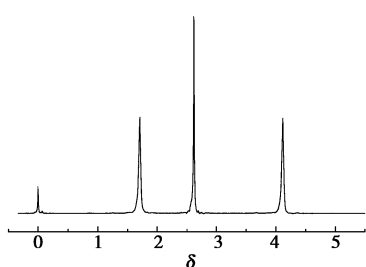


图 3 PBS6 的核磁共振氢谱

图 3 为 PBS 的核磁共振氢谱图,其化学位移分别为 $\delta = 4.11$ (t, 4H, CH_2OCO), $\delta = 2.62$ (t, 4H, O-COCH_2), $\delta = 1.70$ (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 面积比约为 1:1:1,证明所分析样品为 PBS。由红外光谱和核磁共振氢谱分析可判断所得产物为预期结构。

3 结语

溶液熔融相结合法结合了熔融缩聚法和溶液聚合合法两者的优点,利用溶液法使用甲苯作溶剂 140℃ 反应 1.0 h 完成酯化,然后用熔融法 230℃ 高真空下反应 3.0 h 完成缩聚。溶液熔融相结合法可以在较短的时间内合成高相对分子质量的 PBS,也能用于以二元酸、二元醇为原料的其他质量脂肪族聚酯合成。

参考文献

- [1] Papageorgiou G Z, Bikiaris D N. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates): A comparative study[J]. *Polymer*, 2005, 46: 12081 - 12092.
- [2] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, et al. Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59: 137 - 143.
- [3] 张世平,杨晶,刘小云,等.聚(琥珀酸丁二醇-共-富马酸丁二醇酯)的合成及其双羟基化反应研究[J]. *有机化学*, 2003, 23(9): 1008 - 1012.
- [4] 孙杰,刘俊玲,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[J]. *精细化工*, 2007, 24(2): 117 - 120.
- [5] 张敏,韩伟,李文清,等.乳酸、己内酯对聚丁二酸丁二醇酯共聚酯改性的合成研究[J]. *现代化工*, 2007, 27(2): 39 - 43. ■

空气产品公司荣获上海政府颁发的地区总部证书

空气化工产品公司(Air Products)在日前宣布,该公司获得由上海市对外经济贸易委员会颁发的上海跨国公司地区总部证书,正式确定其位于上海的空气化工产品(中国)投资有限公司为其地区总部。

空气产品公司亚洲工程部副总裁 Paul Thomas 在证书颁发典礼上表示:“空气产品公司自 1987 年起就致力于服务中国市场。我们很荣幸与上海以及中国一起携手成长。该证书是我们过去 21 年来在中国成立和发展的重要里程碑,并充分显示了空气产品公司在中国市场的稳健成长以及对中国市场的承诺”。

空气产品公司是第 200 家被授予地区总部证书的跨国公司。到目前为止,总共有 206 家跨国公司被授予该证书。

空气产品公司自 1987 年进入中国市场以来,已经在中

国北部、东部以及南部沿海地区成立了超过 30 家公司,员工人数达到 1 600 多人。1997 年,空气产品公司在上海设立了空气化工产品(中国)投资有限公司,行使地区总部的职责,管理所有在华投资项目。

近几年以来,空气产品公司在上海及其周边地区不断扩大生产设施以及基础设施,以满足中国大陆以及其他国家市场不断增长的需求,其中包括全球技术中心、全球工程中心、全球冷冻设备制造中心、以及战略资源采购中心。

作为全球领先的气体供应商,空气产品公司的技术和产品应用广泛,涉及食品加工、电脑、电视、运动鞋和钢铁等产品,与人们的日常生活息息相关。在北京奥运会期间,空气产品公司的氢气和燃料技术为接送运动员的巴士和汽车提供了能源。(王嘉洁)