

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.003

不同相对分子质量聚丁二酸丁二酯的合成及表征^{*}

潘文静¹,任涛²,侯鑫²,苏婷婷¹,王战勇¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 西安元创化工科技股份有限公司, 西北化工研究院, 西安 710061)

摘要:以丁二酸、1,4-丁二醇为原料,采用溶液-熔融法合成了不同相对分子质量的聚丁二酸丁二酯(PBS),并研究了4种不同催化剂合成PBS反应的催化性能。采用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、差示扫描量热(DSC)、热重(TG)分析和力学拉伸仪对产物的结构、热稳定性、相对分子质量、力学性能等进行表征。结果表明,不同催化剂催化合成的PBS相对分子质量大小顺序为:对甲苯磺酸>钛酸异丙酯>氯化亚锡>醋酸锌>无催化剂。相对数均分子质量最大值为 5.57×10^4 ,最小值为 2.54×10^4 。所有合成的PBS的热分解温度均大于250℃,都具有较好的热稳定性。其中以钛酸异丙酯和氯化亚锡为催化剂时,得到的PBS具有良好的力学性能。综上结果,钛酸异丙酯为催化剂时合成的PBS最优,相对分子质量为 5.50×10^4 ,拉伸强度为34.5 MPa,断裂伸长率高达201%。

关键词:聚丁二酸丁二酯;溶液聚合;熔融缩聚;催化剂

中图分类号:TQ323.4

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2017)08-0011-04

Synthesis and Characterization of Poly(butylene succinate) with Different Relative Molecular Weights

Pan Wenjing¹, Ren Tao², Hou Xin², Su Tingting¹, Wang Zhiyong¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Xi'an Origin Chemical Technologies Co. Ltd., Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: Poly(butylene succinate) (PBS) products with different relative molecular weights were synthesized using succinic acid and 1,4-butanediol as materials by solution polymerization-melt polycondensation in presence of catalyst. The catalytic properties of four different catalysts for the synthesis of PBS were studied. The structure, thermal stability, molecular weight and mechanical properties of the products were characterized by GPC, FTIR, ¹H-NMR, DSC, TG, and mechanical tensor. The experimental results show that the relative molecular weight of PBS prepared by different catalysts: P-Toluenesulfonic acid > Ti(iOPr)₄ > SnCl₂ > Zn(OAc)₂ > without catalyst. The maximum relative number average molecular weight is 5.57×10^4 and the minimum is 2.54×10^4 . The thermal decomposition temperatures of all the synthesized PBS are more than 250℃, and all of them have better thermal stability. Among them, the obtained PBS has good mechanical properties using the Ti(iOPr)₄ and SnCl₂ as catalysts. Based on the above results, PBS synthesized by Ti(iOPr)₄ has a molecular weight of 5.50×10^4 , and its mechanical properties are also excellent, the tensile strength is 34.5 MPa, the elongation at break is as high as 201%.

Keywords: poly(butylene succinate); solution polymerization; melt polycondensation; catalyst

近年来,由于石化资源的过度使用,白色污染、资源短缺等问题越来越严重。生产可生物降解的高分子材料替代传统塑料制品成为解决该问题的主要途径之一。由于可生物降解高分子材料具有可完全降解,且对环境零污染等优点,目前已成为国内外研究的热点^[1]。作为可完全生物降解材料之一,聚丁二酸丁二酯(PBS)熔点较高,热塑性良好,同时具有较好的物理、力学性能和成型加工性能,因而备受关注^[2-3]。目前,已在包装、餐具、化妆品、农用薄膜和生物医学等领域应用^[4-5]。

目前合成PBS的方法主要有3种,分别是溶液

缩聚法、熔融缩聚法和预聚体扩链法^[6]。以上方法都是从热力学角度出发,通过改变反应条件除去副产物,或通过扩链得到相对分子质量(以下简称分子量)较高的PBS。但是由于上述方法采用的设备较贵,对环境产生一定污染,而且效率较低,因此可行性较差。为解决上述问题,宜采用高效催化剂催化合成高分子量PBS。宋云端等^[7]分别使用钛系催化剂和锆系催化剂催化合成聚对苯二甲酸乙二

^{*} 国家自然科学基金项目(31570097)

联系人:王战勇,博士,教授,主要从事可生物降解塑料研究

收稿日期:2017-05-18

酯,结果发现钛系催化剂有更好的催化活性,并且用时较短。王中仁等^[8]使用钛酸正四丁酯-磷酸铝复合催化剂催化合成 PBS,得到了分子量较高且力学性能较好的产物。周邓飞等^[9]使用3种不同的钛系催化剂催化合成 PBS,并比较了合成的3种产物在分子量、物理性能、热稳定性等方面的差异。

笔者采用对甲苯磺酸、醋酸锌、氯化亚锡、钛酸异丙酯4种不同的催化剂催化合成 PBS,并对合成的 PBS 进行了凝胶渗透色谱(GPC)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、差示扫描量热(DSC)、热重(TG)分析一系列的表征,筛选出性能较好的 PBS。为 PBS 在工业上的应用中提供了依据。

1 实验部分

1.1 原材料

丁二酸、钛酸异丙酯[Ti(iOPr)₄]、氯化亚锡(SnCl₂)、1,4-丁二醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

对甲苯磺酸(P-TS):分析纯,山东西亚化学工业有限公司;

醋酸锌[Zn(OAc)₂]:分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要设备与仪器

FTIR 仪: Vector22 型,德国 Bruker 公司;

DSC 仪: Diamond,美国 Perkin-Elmer 公司;

TG 分析仪: Pyris-1 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

NMR 仪: AM300 型,德国 Bruker 公司;

GPC: 1200 型,美国 Agilent 公司;

平板硫化机: TSE-18A 型,江苏省江阴市文林化工机械厂;

数显式电子拉力试验机: LDS-02 型,济南川佰仪器设备有限公司。

1.3 PBS 的制备

PBS 的合成分为两个阶段:酯化和缩聚。酯化反应在常压低温下进行,而缩聚反应在减压氮气保护下进行。具体合成过程为:将 0.1 mol 的丁二酸和 0.11 mol 的 1,4-丁二醇加入到含有 50 mL 甲苯的三口烧瓶中,再加入与反应物(丁二酸与 1,4-丁二醇)物质的量之比为 1/600 的催化剂(即 3.5×10^{-4} mol)。控制油浴温度为 140℃,搅拌下反应 1 h,将甲苯蒸出。将装置改为减压蒸馏装置,通入氮气,搅拌下减压蒸馏,油浴温度升高到 230℃,在此温度下反应 3 h。将反应完的产物倒出,趁热

加入氯仿溶解,在氯仿中加入适量的甲醇,产物以白色絮状析出,过滤,放进 50℃真空干燥箱里进行干燥。无催化剂空白样品标记为样品 a,醋酸锌、氯化亚锡、钛酸异丙酯、对甲苯磺酸催化的产物分别标记为样品 b,样品 c,样品 d,样品 e。

采用熔融热压法制备 PBS 薄片。将 PBS 置于 130℃平板硫化机,预热 5 min,保压(490 N) 10 min 后冷却至室温,获得厚度为 0.5 mm 的 PBS 薄片。剪成 6 cm × 1.5 cm 的 PBS 薄片,50℃真空干燥至恒重待用。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试:采用 KBr 压片法,扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹,扫描信号累加 16 次,OPD 速度 0.2 cm/s,增益为 1,记录其 FTIR 谱图。

¹H-NMR 测试:以 CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷为内标。

GPC 测试:流动相为三氯甲烷,流出速率为 1 mL/min,柱温为 40℃,样品中三氯甲烷溶液的质量浓度为 1.5 mg/mL。

TG:测试温度为室温 ~ 600℃,氮气流速 30 mL/min,升温速率 10℃/min。天平灵敏度,0.1 μg;天平准确度优于 0.1%;天平精度优于 0.02%;称重精度、温度精度均为 ±2℃。

DSC:测定温度范围 -50 ~ 200℃,氮气流速 60 mL/min,升温速率 10℃/min。实验数据采用二次升温曲线。

力学性能测试:按照 ASTM/D 638-2003 测试,试样先经平板硫化机热压成 0.5 mm 厚的板材,再自然冷却至室温脱模,切成哑铃型试样。在 25℃,拉伸速度为 10 mm/min 的条件下测试样品的拉伸强度和断裂伸长率。样品的标距为 60 mm × 15 mm × 0.5 mm。每个样品的力学性能参数均由 3 个样品的平均值而得。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对 PBS 分子量的影响

采用 GPC 对催化合成的 PBS 产物进行分子量计算,结果见表 1。采用不同催化剂反应时,得到的 PBS 分子量大小顺序为:对甲苯磺酸 > 钛酸异丙酯 > 氯化亚锡 > 醋酸锌 > 无催化剂。由对甲苯磺酸催化得到的 PBS 分子量较高,可能是因为在酯化阶段具有较高的脱水效率,催化活性较高;而钛酸异丙酯在缩聚阶段有很好的催化活性,所以得到的 PBS 分子量也较高,颜色浅。由于氯化亚锡是憎水

性的催化剂,在酯化过程中产生的水不会影响其活性,所以得到的 PBS 分子量也相对较高,同时颜色也较浅;醋酸锌则因为其本身羧酸中的羟基参与了反应,影响了反应体系中的酸醇比,使得到的 PBS 分子量较低,颜色也较深。综合产率结果,对甲苯磺酸、氯化亚锡的催化效果较好。

表 1 不同催化剂对合成 PBS 反应的影响

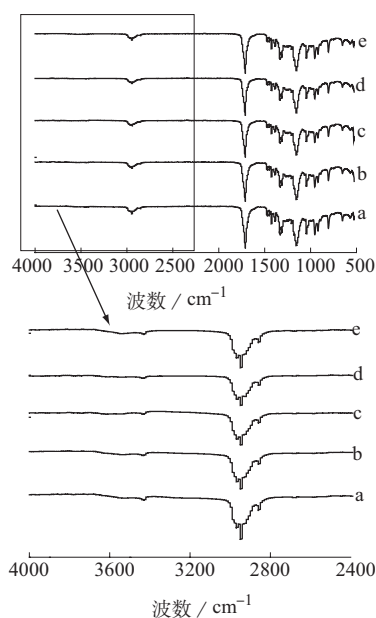
样品	催化剂	$M_n(\times 10^{-4})$	$M_w(\times 10^{-4})$	M_w/M_n	产率 / %	样品颜色
a	无	2.54	6.44	2.54	66.56	棕
b	醋酸锌	4.86	8.06	1.66	74.45	灰
c	氯化亚锡	4.88	10.18	2.09	74.74	白
d	钛酸异丙酯	5.50	11.49	2.09	70.85	白
e	对甲苯磺酸	5.57	11.30	2.03	81.09	浅黄

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量。

2.2 产物 PBS 的 FTIR 分析

图 1 为不同催化剂催化合成的 PBS 的 FTIR 谱图。

图 1 中的 5 个 FTIR 谱图基本一致,其中 1715 cm^{-1} 处强吸收峰归属于酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 基团; $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的多个特征峰是由酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动引起的;特征峰 2945 cm^{-1} 为亚甲基的反对称伸缩振动。同时,在 $3650\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 $\text{O}-\text{H}$ 峰并不明显,可以证明合成的 PBS 的分子量均较高。刘文艳等^[10]在 PBS 合成研究中也得到了相同的结论。

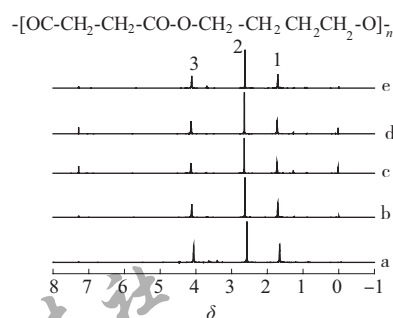


催化剂: a—无; b—醋酸锌; c—氯化亚锡; d—钛酸异丙酯; e—对甲苯磺酸

图 1 不同催化剂催化合成的 PBS 的 FTIR 谱图

2.3 产物 PBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PBS 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 研究结果如图 2 所示,图中 $\delta=4.1$ 处为 1,4-丁二醇结构里的 α 亚甲基质子吸收峰; $\delta=1.7$ 处为 1,4-丁二醇结构里 β 亚甲基质子的吸收峰;在化学位移 $\delta=2.6$ 处为丁二酸结构里 β 亚甲基质子的吸收峰,并且这 3 个峰的积分面积之比为 1 : 1 : 1。结合 FTIR 谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 分析可知,实验合成的 5 种产物均为 PBS。

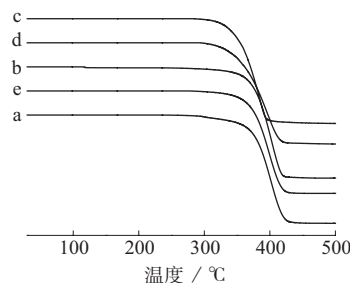


催化剂: a—无; b—醋酸锌; c—氯化亚锡; d—钛酸异丙酯; e—对甲苯磺酸

图 2 不同催化剂催化合成的 PBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.4 产物 PBS 的 TG 分析

不同催化剂催化合成的 PBS 的 TG 曲线如图 3 所示。样品 a~样品 e 均发生一步降解,热分解起始温度依次为 $294, 302, 302, 304^\circ\text{C}$ 和 317°C 。结合表 1 中的数据可知,随着 PBS 的数均分子量的不断增加,其热分解起始温度也在逐渐升高。这是由于随着高聚物分子量的增加或链长的增加,其分子间的作用力不断增大,使其受热后分解的温度升高。在实际工业生产中 PBS 的加工温度在 250°C 以下,而实验合成的 PBS 温度均高于此,因此都具有良好的加工性能^[11]。



催化剂: a—无; b—醋酸锌; c—氯化亚锡; d—钛酸异丙酯; e—对甲苯磺酸

图 3 不同催化剂催化合成的 PBS 的 TG 曲线

2.5 产物 PBS 的 DSC 分析

PBS 产物的 DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,不同催化剂催化合成的 PBS 的二次升温曲线都出

现了两个熔融峰。PBS的多步熔融行为已经被报道^[12],说明了熔融和再结晶的机理。样品a~样品e在第二熔融峰处的熔点呈现出随着分子量增加先升高后下降的趋势,依次为112.3,113.4,114.6,114.6℃和109.2℃。这是由于当数均分子量在不断增加时,PBS的端基含量在不断减少,因此对熔点的影响就变得越来越小,使熔点逐渐趋于平衡值。但最后具有最大数均分子量的对甲苯磺酸催化获得的PBS熔点降低,这是因为在聚合过程中有少量未聚合的单体影响了PBS的熔点^[13]。而未聚合的单体的出现是由于对甲苯磺酸含量偏低造成的^[14]。

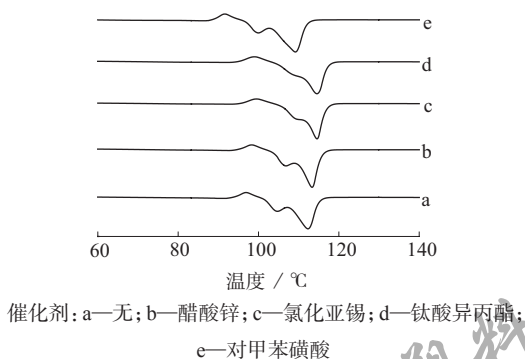


图4 不同催化剂催化合成的PBS的二次升温DSC曲线

2.6 产物PBS的力学性能分析

在制样过程中发现,无催化剂,醋酸锌和对甲苯磺酸催化合成的PBS,由于过高的结晶度导致脆性大使其成膜后在剪裁过程中易碎,难以得到规则的扁型试件。只有氯化亚锡和钛酸异丙酯催化合成的PBS具有较好的力学性能,且以钛酸异丙酯为催化剂获得的PBS性能更佳。表2数据分析显示,随着数均分子量的增加使得拉伸强度略有增加,这是由于随着数均分子量的增加,分子间作用力变大而导致的结果;而断裂伸长率有明显的增加则是由于数均分子量较大且其结晶度较低导致。

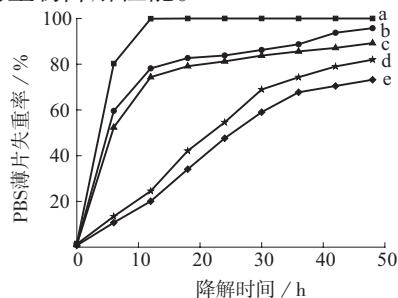
表2 不同催化剂催化合成的PBS的力学性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
c	33.0	183
d	34.5	201

2.7 产物PBS的降解性能研究

经过48h的降解,不同催化剂催化合成的PBS的降解曲线如图5所示。由图5可以看出,随着降解时间的增加,降解速率不断减小。这是由于降解过程中PBS长链不断断裂产生的单体及寡聚体使体系的pH值发生变化,从而导致降解速率不断地降低^[15]。同时,随着数均分子量的增加,其失重率

在不断降低。但总体上各催化剂合成的PBS都具有较好的生物降解性能。



催化剂: a—无; b—醋酸锌; c—氯化亚锡; d—钛酸异丙酯;
e—对甲苯磺酸

图5 不同催化剂催化合成的PBS的降解曲线

3 结论

(1) 采用溶液-熔融法使用不同催化剂催化合成PBS,按催化剂种类相对分子质量大小顺序为:对甲苯磺酸>钛酸异丙酯>氯化亚锡>醋酸锌>无。

(2) 合成的PBS产物中,以其中钛酸异丙酯催化合成的PBS综合性能最好,有较高的相对分子质量及良好的力学性能。

(3) 随着相对分子质量的增大,各催化剂合成的PBS降解的失重率在不断降低,但总体上都具有较好的生物降解性能。

参考文献

- [1] Wang Yan, Li Fan, Wang Zhanyong, et al. Purification and properties of an extracellular polyhydroxybutyrate depolymerase from pseudomonas mendocina dswy0601[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(3):459-464.
- [2] Okada M. Chemical synthesis of biodegradable polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27:87-133.
- [3] Jeong E H, Im S S, Youk J H. Electrospinning and structural characterization of ultrafine poly(butylene succinate) fibers[J]. Polymer, 2005, 46:9 538-9 543.
- [4] 周磊,汤脱险,魏鬼,等.完全生物降解塑料的研究进展[J].安徽农业科学,2012,40(13):7 867-7 871.
Zhou Lei, Tang Tuoxian, Wei Wei, et al. Research progress of completely biodegradable plastics[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(13):7 867-7 871.
- [5] 黄关葆.聚丁二酸丁二醇酯的研究与产业化现状[J].纺织学报, 2014, 35(8):156-162.
Huang Guanbao. The present situation of the research and industrialization of poly(butylene succinate)[J]. Journal of Textile Research, 2014, 35(8):156-162.
- [6] 张昌辉,张敏,赵霞.聚丁二酸丁二醇(PBS)合成工艺的研究[J].塑料, 2008, 37(5):11-14.

高 24.26%,透光率最高 90.74%;湿膜拉伸强度基本不变,撕裂强度略微下降。

参考文献

- [1] Rafat M A, Hackett J M, Fagerholm P, et al. Artificial cornea[J]. Encyclopedia of the Eye, 2010(1):128-134.
- [2] Wang Jiehua, Gao Chuan, Zhang Yansen, et al. Preparation and in vitro characterization of BC / PVA hydrogel composite for its potential use as artificial cornea biomaterial[J]. Materials Science & Engineering C, 2010, 30(1):214-218.
- [3] Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose-a masterpiece of nature's arts[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(2):261-270.
- [4] Yoshinaga F, Tonouchi N, Watanabe K. Research progress in production of bacterial cellulose by aeration and agitation culture and its application as a new industrial material[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1997, 61(2):219-224.
- [5] Winter G D. Formation of the scab and the rate of epithelization of superficial wounds in the skin of the young domestic pig[J]. Nature, 1962, 193(4812):293-294.
- [6] Jonas R, Farah L F. Production and application of microbial cellulose[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1-3):101-106.
- [7] Andrade F K, Costa R, Domingues L, et al. Improving bacterial cellulose for blood vessel replacement: Functionalization with a chimeric protein containing a cellulose-binding module and an adhesion peptide[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(10):4 034-4 041.
- [8] Svensson A, Nicklasson E, Harrah T, et al. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage[J]. Biomaterials, 2005, 26(4):419-431.
- [9] Freegard T J. The physical basis of transparency of the normal cornea[J]. Eye, 1997, 11(4):465-471.
- [10] Finch C A. Polyvinyl alcohol: Developments[M]. Chichester and New York: Wiley, 1992.
- [11] Kudo S, Otsuka E, Suzuki A. Swelling behavior of chemically crosslinked PVA gels in mixed solvents[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(18):1 978-1 986.
- [12] Hyon S H, Cha W I, Ikada Y. Preparation of transparent poly (vinyl alcohol) hydrogel[J]. Polymer bulletin, 1989, 22(2):119-122.
- [13] Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A N, et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers[J]. Advanced Materials, 2005, 17(2):153-155.
- [11] 张昌辉, 张敏, 赵霞. 高相对分子质量可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成 [J]. 石油化工, 2009, 38(2):185-188.
Zhang Changhui, Zhang Min, Zhao Xia. Synthesis of high relative molecular mass biodegradable poly(butylene succinate)[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(2):185-188.
- [12] Kennouche S, Moigne N L, Kaci M, et al. Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV) / poly(butylene succinate)(PBS) / halloysite ternary nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2016, 75:142-162.
- [13] 华幼卿, 金日光. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Hua Youqing, Jing Riguang. Polymer physics[M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2013.
- [14] 丁盈红. 对甲苯磺酸催化合成水杨酸-2-乙基己酯 [J]. 化学世界, 2001, 8:432-434.
Ding Yinghong. Catalytic synthesis of 2-ethylhexyl salicylate with p-toluene sulphonic acid[J]. Chemical World, 2001, 8:432-434.
- [15] 胡雪岩, 马莹, 王战勇, 等. 聚丁二酸丁二酯的酶促降解研究 [J]. 中国塑料, 2016, 30(7):18-22.
Hu Xuayan, Ma Ying, Wang Zhanyong, et al. Enzymatic degradation of poly(butylene succinate)[J]. China Plastics, 2016, 30(7):18-22.
- (上接第 14 页)
Zhang Changhui, Zhang Min, Zhao Xia. The synthetic technology of poly(butylene succinate)[J]. Plastic, 2008, 37(5):11-14.
- [7] 宋云瑞, 张纪梅, 臧国强. 新型钛系聚酯催化剂的催化性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(6):36-38.
Song Yunrui, Zhang Jimie, Zang Guoqiang. Catalytic performance of novel titanium catalyst in polyethylene terephthalate synthesis[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(6):36-38.
- [8] 王中仁, 王洪涛, 祝桂香. 钛酸正四丁酯-磷酸铝催化合成聚丁二酸丁二醇酯的研究 [J]. 石油化工, 2013, 42(11):1 278-1 281.
Wang Zhongren, Wang Hongtao, Zhu Guixiang. Synthesis of poly(butylene succinate) catalyzed by tetra-n-butyl titanate-aluminium phosphate[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(11):1 278-1 281.
- [9] 周邓飞, 蒋佳莉, 么丹阳, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的合成及性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3):30-33.
Zhou Dengfei, Jiang Jiali, Mo Danyang, et al. Synthesis and properties of polybutylene succinate[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(3):30-33.
- [10] 刘文艳, 吴良泉, 赵正, 等. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成及表征 [J]. 上海化工, 2013, 38(1):9-12.
Liu Wenyan, Wu Liangquan, Zhao Zheng, et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate)[J]. Shanghai Chemical Industry, 2013, 38(1):9-12.