

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.010

酯交换法聚丁二酸丁二酯聚合工艺的研究

吴梓新,李铮,陶震,林欧亚

(上海华谊集团技术研究院,上海 200241)

摘要:分别采用直接酯化法和酯交换法,合成具有完全生物降解的聚丁二酸丁二酯(PBS)树脂。从催化剂用量、聚合温度、聚合速率等方面比较了两种聚合工艺的异同,并通过凝胶色谱、红外光谱、核磁共振以及热性能分析了两种PBS树脂的结构与性能。结果表明,两种聚合方法得到的PBS树脂在结构和性能上基本一致,与直接酯化法相比,酯交换法的聚合温度更低,聚合速度更快,同时其PBS树脂的相对分子量更高,颜色也更白,从聚合角度来说,酯交换法具有一定的优势。

关键词:聚丁二酸丁二酯;酯交换法;直接酯化法;1,4-丁二醇钛

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0043-04

Transesterification Polymerization Technology of Polybutylene Succinate

Wu Zixin, Li Zheng, Tao Zhen, Lin Ouya

(Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group, Shanghai 200241, China)

Abstract: Biodegradable polybutylene succinate (PBS) was synthesized by direct esterification reaction from 1,4-butanediol and succinic acid and transesterification reaction from 1,4-butanediol and dimethyl succinate. The difference and similarities of the two polymerization technologies were compared from the aspects of catalyst content, polymerization temperature and polymerization rate. The structures and properties of the two PBS resins were analyzed by GPC, ^1H NMR, FTIR and thermal analysis. The results indicated that the structures and properties of the two PBS resins were similar. Comparing with the direct esterification reaction, the polymerization temperature of transesterification reaction was lower and the polymerization rate was faster. Meanwhile, the relative molecular weight of PBS resin synthesized by transesterification reaction was higher and the color of the resin was whiter. From polymerization perspective, the transesterification reaction had certain advantages.

Keywords: polybutylene succinate; transesterification; direct esterification; 1,4-butanediol titanate

高分子材料的应用极大地方便了人们的日常生活,但其使用后的废弃物无法降解,造成越来越严重的环境问题^[1-2]。近年来,开发合成新型完全生物降解材料引起科研人员和产业界人士的极大兴趣。20世纪90年代以来,一种以脂肪族二元酸、二元醇为主要原料缩聚而成的新型脂肪族聚酯——聚丁二酸丁二酯(PBS)完全生物降解材料的研究得到迅速发展^[3-7]。与传统的生物降解聚酯材料相比,PBS树脂的力学性能优异,熔点相对较高,改性后的使用温度可超过100℃^[8-9],作为完全生物降解材料,在餐具、包装、一次性医疗用品及农用薄膜等领域有着广泛的应用,符合环境保护与可持续发展战略的要求。

对于PBS,一般采用直接酯化法合成^[10],并且国内外的公司已采用此路线进行了一定规模的工业化生产。笔者重点研究了另一种合成工艺——酯

交换法^[11],即以丁二酸二甲酯(DMS)和1,4-丁二醇(BDO)为主要原料合成PBS树脂,同时在相同催化体系下研究了直接酯化法合成PBS的工艺,系统分析了两种工艺路线合成PBS树脂的性能差异。结果表明,与直接酯化法相比较,酯交换法的预聚、缩聚反应温度相对较低,反应时间较短,有利于PBS树脂收率的提高,PBS树脂的颜色呈乳白色。

1 实验部分

1.1 主要原料

DMS、丁二酸(SA)、BDO:工业级,纯度 $\geq 99\%$,国药集团化学试剂有限公司;

对甲苯磺酸(PTSA)、 TiCl_4 、氯仿、丙酮、无水乙醇、甲醇:AR级,纯度 $\geq 99\%$,国药集团化学试剂有限公司。

联系人:吴梓新,博士,高级工程师,主要从事高分子材料研究

收稿日期:2012-06-05

1.2 主要仪器与设备

凝胶渗透色谱(GPC)仪:HLC-8320型,日本Tosoh公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10型,美国TA公司;
热失重(TG)仪:Q50型,美国TA公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Nexus型,美国尼高力仪器公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AZ400型,瑞士Bruker公司。

1.3 合成方法

(1) 催化剂 1,4-丁二醇钛的合成^[12]

在干燥的 N_2 环境下,将一定量的 $TiCl_4$ 缓慢加入到剧烈搅拌的无水BDO中,容器中产生大量的白烟,溶液呈浅黄色,持续搅拌5 min,通入干燥的氨气,产生白色沉淀,控制pH值为中性,停止通入氨气,静置30 min后,过滤,除去氯化铵,对所得滤液进行减压蒸馏,得到白色固体,用丙酮进行洗涤后干燥,得到1,4-丁二醇钛固体催化剂。

(2) PBS的合成

酯交换法:预缩聚在三口烧瓶中进行。加入一定比例的DMS和BDO,同时加入摩尔分数为0.05%~0.5%的1,4-丁二醇钛和0.05%~0.5%的PTSA。首先进行气体置换,保证反应在 N_2 氛围中进行,并使反应温度逐步上升至160℃,反应时间为2~6 h。当甲醇馏出液不再增加时,停止预缩聚反应。缩聚在同一反应器中进行,使体系的绝对压力缓慢降低到100 Pa左右,反应温度逐渐上升至220℃,反应时间为2~6 h。当恒温反应至体系黏度增大并出现爬竿现象,机械搅拌扭矩明显上升时,停止加热。待冷却后,加入一定量氯仿将产物溶解,然后将氯仿溶液缓慢加入到高速搅拌的大量甲醇中,在甲醇溶液中形成白色沉淀,经过过滤沉淀物得到产物。将产物在50℃的真空烘箱中充分干燥约8 h。

直接酯化法:预缩聚在三口烧瓶中进行。加入一定比例的SA和BDO,同时加入摩尔分数为0.05%~0.5%的1,4-丁二醇钛,反应在 N_2 氛围中进行,并使反应温度逐步上升至170℃,反应时间为3~6 h。当水馏出液基本不再增加时,停止预缩聚反应。缩聚在同一反应器中进行,加入摩尔分数为0.05%~0.5%的PTSA,使体系的绝对压力缓慢降低到100 Pa左右,反应温度逐渐上升至240℃,反应时间为3~6 h。当反应至体系黏度增大并出现爬竿现象,机械搅拌扭矩明显上升时,停止加热。产物

的后处理方法与酯交换法相同。

1.4 性能测试

PBS树脂相对分子量的测定:流动相为三氯甲烷,流出速率为1.0 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。

PBS树脂的结晶熔融温度(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)的测定: N_2 气氛,以20℃/min的升温速率预热至120℃,保温,再以20℃/min降温速率降至40℃,保温,再以20℃/min的升温速率升温。

PBS树脂TG分析:空气流率为50 mL/min,温度范围为室温至450℃,升温速率为20℃/min,仪器自动记录样品连续的质量变化。

PBS树脂FTIR分析:热压制膜。

PBS树脂NMR分析:溶剂为 $CDCl_3$,四甲基硅烷为内标物。

2 结果与讨论

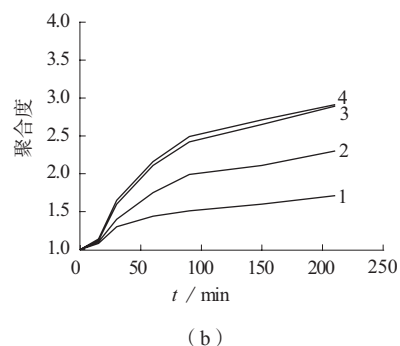
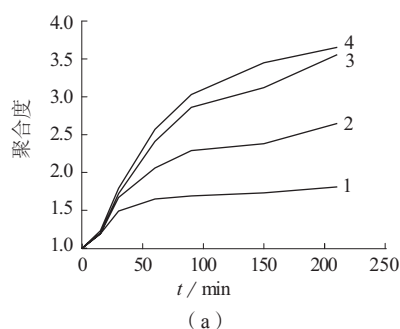
2.1 催化剂 1,4-丁二醇钛的影响

根据文献[13],不论是酯交换法还是直接酯化法都是3级反应机理,质子酸在聚合反应中是必须的催化剂,而金属催化剂起到加速聚合反应的作用。在直接酯化法聚合中,由于SA可以提供质子酸自催化,在预缩聚阶段只加入催化剂1,4-丁二醇钛,而在高温缩聚阶段,由于SA的羧基基本完全参与反应,不能再提供足够的质子酸,因此再加入少量的PTSA。而在酯交换法聚合中,必须在聚合初期加入PTSA,以提供足够的质子酸。金属催化剂是决定聚合反应速度的一个主要因素,图1是催化剂1,4-丁二醇钛用量对预缩聚反应速率的影响。

由图1可以看出,1,4-丁二醇钛的用量对两种聚合方法的影响相似,在相同的反应时间内,随着1,4-丁二醇钛用量的增加,预缩聚反应的速率加快,反应的聚合度增大。当1,4-丁二醇钛的摩尔分数为0.05%~0.10%时,聚合速率基本达到最大值。当1,4-丁二醇钛的摩尔分数从0.05%增加到0.10%时,聚合度增加不明显,尤其在直接酯化法中更为明显。考虑到增加催化剂用量会增加生产成本,另外根据一般工业放大的实际经验,催化剂用量要比实验室中的小,因此综合各项影响因素,选择催化剂1,4-丁二醇钛的摩尔分数为0.05%。

2.2 聚合工艺条件

由上述分析可知,催化剂1,4-丁二醇钛对PBS树脂的聚合反应有较好的催化效果,因此在聚合工艺研究中,采用摩尔分数为0.05%的1,4-丁二醇钛



1,4-丁二醇钛的摩尔分数: 1—0.0125%;
2—0.025%; 3—0.05%; 4—0.1%
a—酯交换法; b—直接酯化法

图1 1,4-丁二醇钛用量对预缩聚反应速率的影响

作为催化剂,对酯交换法和直接酯化法两种工艺进行比较。

(1) 聚合温度和时间

聚合反应温度是聚合工艺条件中最最重要的一个因素,直接关系到工业生产的能耗以及设备的固定资产投资。表1给出了两种聚合工艺的条件及PBS树脂的重均分子量和颜色比较。

表1 两种聚合工艺的聚合温度和时间及PBS树脂的重均分子量和颜色比较

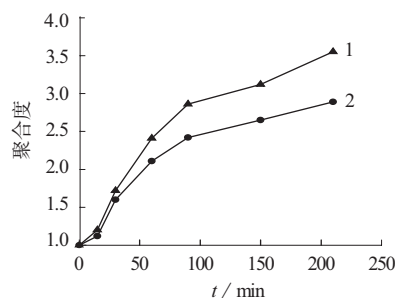
编号	工艺条件	预聚温度/℃	预聚时间/h	缩聚温度/℃	缩聚时间/h	重均分子量	颜色
1	酯交换法	160	2.5	220	3.5	180.5×10^3	乳白
2	酯交换法	160	2.5	240	3.0	185.0×10^3	乳白
3	酯交换法	170	2.5	240	3.0	170.0×10^3	淡黄
4	直接酯化法	160	4.0	220	4.0	121.0×10^3	乳白
5	直接酯化法	170	3.0	230	3.5	135.0×10^3	淡黄
6	直接酯化法	170	3.0	240	3.5	170.6×10^3	淡黄

利用直接酯化法合成PBS树脂的反应中,反应原料SA为固体且熔点较高,因此与BDO进行直接酯化反应所需的预聚温度高于DMS和BDO的酯交换反应的预聚温度。以直接酯化法为例,随着预聚温度的升高,预聚时间缩短;随着缩聚温度的升高,缩聚时间也缩短。但是产品的颜色会更黄,这应该是过长的反应时间引起产物的热降解,导致最终PBS树脂的颜色变差。酯交换法也具有类似的规律。

由表1可知,酯交换法最佳的反应条件是预聚温度160℃,缩聚温度220℃;直接酯化法为预聚温度为170℃,缩聚温度240℃。此时两种聚合工艺的产品分子量接近,但是酯交换法产品的颜色明显好于直接酯化法,且酯交换法需要的反应温度更低,预聚时间相对较短。通过实验数据对比可以发现,酯交换法的反应条件更温和,反应时间更短,将来在工业放大上将具有很大的优势。

(2) 聚合速度

聚合速度是反映两种聚合工艺优劣的一个重要方面。整个聚合过程分为两部分:预聚和缩聚。根据缩合聚合的基本原理,聚合反应都是通过不断脱除副产物的小分子推进反应进行。预聚阶段是常压中温反应,反应速度主要取决于反应温度和催化剂的效果。图2是两种聚合工艺中预聚阶段反应速率的比较,实验中使用的催化剂1,4-丁二醇钛的摩尔分数为0.05%,酯交换法的聚合温度为160℃,直接酯化法的聚合温度为170℃。由图2可以看出,在相同反应时间下,酯交换法的聚合度高于直接酯化法。由于酯交换法的聚合温度比直接酯化法低10℃,如果使用相同的温度,差距则会更大。



1—酯交换法; 2—直接酯化法

图2 两种聚合工艺条件下的预聚反应速率

在缩聚反应过程中,反应是在高温及高真空条件下进行的,不断脱除副产物小分子是推进反应进行的动力。催化剂是影响聚合速度的一个因素,因为随着反应的不进行,反应体系的黏度迅速增加。副产物小分子的脱出速度是影响聚合速率的主要因素,由于酯交换法的缩聚时间比直接酯化法的短,说明其聚合速率快。这是因为在酯交换法合成PBS树脂的聚合工艺中,副产物小分子为甲醇,而在直接酯化法中的副产物小分子为水,甲醇的沸点和极性都明显小于水,更容易从反应体系中脱离出来。

2.3 PBS树脂的结构和性能

对两种聚合工艺制备的PBS树脂进行性能测

试,结果见表2。由表2可知,直接酯化法、酯交换法重均分子量分别为 17.1×10^4 和 18.1×10^4 ,分子量分布都在1.9左右,差距不大。两种聚合工艺得到的PBS树脂的 T_g , T_m 都非常接近。TG分析表明,两种PBS树脂的热稳定性都很好,1%的失重都在290℃以上。

表2 两种聚合工艺制备的PBS树脂的性能测试结果

项目	直接酯化法	酯交换法
重均分子量	17.1×10^4	18.1×10^4
分子量分布	1.92	1.86
$T_g / ^\circ\text{C}$	-32.7	-31.9
$T_m / ^\circ\text{C}$	114.2	113.9
TG 温度 / $^\circ\text{C}$	292 (1% 失重), 330 (5% 失重)	290 (1% 失重), 327 (5% 失重)
FTIR 分析	1716 cm^{-1} (C=O, s), 1163 cm^{-1} (C—O, m)	1716 cm^{-1} (C=O, s), 1163 cm^{-1} (C—O, m)
^1H NMR 分析	1.71 (4H, m), 2.63 (4H, s), 4.12 (4H, m) 低强度端基峰: 1.62 (m, —OH), 3.67[m, —(CH ₂) ₄ OH]	1.71 (4H, m), 2.63 (4H, s), 4.12 (4H, m) 低强度端基峰: 1.62 (m, —OH), 3.67[m, —(CH ₂) ₄ OH], 3.93 (m, —OCH ₃)

由表2可以看出,在 ^1H NMR分析中,两种PBS树脂主链的化学位移完全相同,在1.71、2.63和4.12位置有3个等峰面积的强吸收峰,将两种PBS树脂的核磁谱图放大几十倍后,可以发现强度很低的吸收峰,两种聚合方法的谱图略有差别,这主要是由末端基团峰的差别引起的,但是这些吸收峰的绝对值太低,很难准确进行确认。通过FTIR分析,两种PBS树脂的峰形和强度都一致,分别在1716 cm^{-1} 和1163 cm^{-1} 有强烈的吸收峰,分别代表羰基和碳氧键的振动峰,另外原来的DMS和SA的特征吸收峰都消失。

通过上述分析可知,两种方法得到的PBS树脂具有基本相同的分子结构,其热学性能相同,可以初步断定两种方法合成的PBS树脂的其它性能是相似的。

3 结论

分别用直接酯化法和酯交换法合成具有完全生物降解的PBS树脂。从催化剂用量、聚合温度、聚合速率等方面比较了两种聚合工艺的异同,并通

过GPC, FTIR, NMR及热性能分析了两种PBS树脂的结构性能。结果表明,两种聚合方法得到的PBS树脂在结构和性能上基本一致,与直接酯化法相比,酯交换法的聚合温度更低,聚合速率更快,同时其PBS树脂的相对分子量更高,颜色也更白,从聚合角度来说,该工艺具有一定的优势。

参考文献

- [1] Kim M N, Lee A R, Yoon S J, et al. Biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate), Sky-Green and Mater-Bi by fungi isolated from soils [J]. Eur Polym J, 2000, 36 (8): 1677-1685.
- [2] Okada M. Chemical syntheses of biodegradable polymers [J]. Prog Polym Sci, 2002, 27 (1): 87-133.
- [3] 郭宝华, 徐军, 徐勇祥, 等. 一种生物可降解共聚酯及其制备方法: 中国, CN1861660A [P]. 2006-11-15.
- [4] 刘杰, 谭惠民, 罗运军, 等. (丁二酸丁二酯/丁二酸乙二酯)共聚合物的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32 (4): 14-16.
- [5] 李冠, 戚嵘嵘, 陆佳崎, 等. 聚丁二酸丁二醇酯泡沫材料的制备[J]. 工程塑料应用, 2011, 39 (9): 13-15.
- [6] Montaudo G, Rizzarelli P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70 (2): 305-314.
- [7] 王国利, 徐军, 郭宝华. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的合成及改性研究进展[J]. 高分子通报, 2011 (4): 99-109.
- [8] Lee S M, Cho D W, Park W H, et al. Novel silk/poly (butylenes succinate) biocomposites: the effect of short fiber content on their mechanical and thermal properties [J]. Comp Sci Techno, 2005, 65 (3-4): 647-657.
- [9] 高明, 王秀芬, 郭锐, 等. PBS基生物降解材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2004 (5): 51-55.
- [10] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59 (1-3): 209-214.
- [11] Nikolic M S, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene fumarate)s [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74 (2): 263-270.
- [12] 顾宇辉, 黄伟, 古宏晨, 等. 乙二醇醚的制备与应用研究[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2004, 30 (6): 657-660.
- [13] Fradet A, Marechal E. Kinetics and mechanisms of polyesterifications. I. reactions of diols with diacids [J]. Adv Polym Sci, 1982, 43 (7): 51-96.

吉林高密度聚乙烯通过专用料分级认证

日前,吉林石化公司生产的高密度聚乙烯JHMG100S产品顺利通过了国家化学建筑材料测试中心PE100级管材专用料产品分级认证。

吉林石化生产的JHMG100S产品通过国家分级认证,

标志着此牌号产品的各项性能指标已完全符合高密度聚乙烯PE100级管材材料产品标准,具备了在国际国内市场上竞争的绝对实力。吉林石化生产的JHMG100S产品现已覆盖东北、华东、华北、华南、西南等全国大部分地区,市场份额举足轻重。
(中化网)