

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.022

聚丁二酸丁二酯的酯化反应新判据^{*}

林欧亚,吴梓新,陶震

(上海华谊集团技术研究院,上海煤基多联产工程技术研究中心,上海 200241)

摘要:在制备聚丁二酸丁二酯(PBS)的聚合过程中,一般包括酯化反应和缩聚反应两个阶段。在酯化反应阶段,通常用酯化聚合度来表征酯化反应进行的程度,但试验中发现酯化聚合度无法与缩聚后 PBS 的分子量之间建立直接的联系,而 PBS 的分子量却是衡量聚合反应的最重要的指标。通过建立新的酯化反应判据,可使酯化反应与缩聚后的 PBS 分子量之间建立直接的联系,并通过试验验证了该酯化反应新判据的可靠性。

关键词:聚丁二酸丁二酯;分子量;酯化反应判据

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0101-04

A New Criterion for Esterification Reaction of Polybutylene Succinate

Lin Ouya, Wu Zixin, Tao Zhen

(Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group, Coal-based Polygeneration Engineering Technology Research Center in Shanghai, Shanghai 200241, China)

Abstract : Polymerization of polybutylene succinate(PBS) generally includes two-stages which are esterification and polycondensation. The esterification degree is usually used to characterize the degree of esterification reaction, but it is found out no direct links exist between esterification degree and molecular of PBS after polycondensation through the experiment, while the molecular of PBS is the most important target to measure the quality of polymerization reaction. Through establishment of a new criterion for esterification, the direct relationship between esterification and molecular of PBS after polycondensation is established, and this new criterion tested by experiment is reliable.

Keywords : polybutylene succinate ; molecular ; criterion for esterification

高分子材料的应用极大地方便了人们的生活,但因部分产品回收困难,造成使用后的废弃物越来越多,这些废弃物因无法降解,造成了日益严重的环境问题^[1-2]。因此,近年来开发合成新型完全生物降解高分子材料引起了越来越多科研人员的重视,这其中,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),因其优异的综合性能受到了广泛的关注^[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,且熔点相对较高,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。

PBS 的聚合反应一般包括酯化和缩聚反应两个过程,其中酯化反应一般在常压或微负压下进行,通过丁二酸酐与 1,4-丁二醇的酯化反应,可得到丁二酸丁二酯的低聚物。酯化反应完成后,通过升温并减压至高真空的方式使丁二酸丁二酯的低聚物之间

进行缩聚反应制得高分子量的 PBS。通常,对 PBS 聚合工艺的研究大致从酯化和缩聚两个方面分别进行研究,但对于酯化和缩聚之间的关系却并未涉及^[10-11],常用的酯化平均聚合度虽然能表征酯化反应的程度,但却无法和缩聚反应以及最终产品 PBS 的分子量联系起来,导致酯化反应的研究脱离了整个聚合反应而显得较为孤立。笔者通过定义新的酯化反应判据,建立了酯化反应与缩聚反应之间的联系,并通过实验验证了该判据的可靠性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丁二酸酐:工业级,纯度 $\geq 99\%$,帝斯曼中国有限公司;

1,4-丁二醇:AR 级,纯度 $\geq 99\%$,国药集团化学试剂有限公司。

^{*}上海市科学技术委员会的资助项目(13XD1421600)

联系人:林欧亚,硕士,工程师,主要从事高分子材料的研究

收稿日期:2015-04-12

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;

气相色谱 (GC) 仪: 7820A 型, 美国 Agilent Technologies 公司。

1.3 合成方法

实验向 20 L 聚酯间歇反应釜中加入一定量的 1,4-丁二醇和 2.0 kg 的丁二酸酐, 其中 1,4-丁二醇和丁二酸酐的物质的量之比 (醇酸投料比) 分别为 1.04, 1.06, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 同时加入一定量的过渡金属催化剂, 其中过渡金属催化剂和丁二酸酐的物质的量之比分别为 0.001, 0.0015, 0.002, 0.003, 0.0044。首先进行气体置换, 保证反应在氮气氛围中, 在常压下进行, 并使反应温度逐步上升至 160 ~ 200 °C 进行酯化反应, 反应时间为 1 ~ 2 h。当反应馏出液不再增加时, 停止酯化反应。缩聚反应在同一反应釜中进行, 使体系的压力缓慢降低到 -90 kPa (表压) 左右, 反应 30 ~ 60 min, 然后将反应温度逐渐上升至 240 °C, 体系的绝对压力缓慢降低到 150 Pa (绝压) 左右, 反应时间为 1.5 ~ 2.5 h。当搅拌功率不再增大时视为缩聚反应结束, 停止加热, 并用氮气将聚合物压出反应釜, 聚合物经牵引拉伸成条并经过水槽冷却, 进切粒机切粒, 干燥, 装袋。

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 °C, 样品中三氯甲烷溶液的质量浓度为 1.5 mg/mL。

PBS 酯化过程中馏出液的 GC 分析: GC 检测器为 TCD, 色谱柱为 Porapak Q 填充柱, 规格为 2 m × 3.18 mm × 2.1 mm, 进样量为 1 μL, 柱温初始温度为 100 °C, 保持 1 min, 然后以 70 °C/min 的升温速率升至 195 °C, 保持 15 min, 再以 70 °C/min 的升温速率升至 235 °C, 保持 20 min, 进样口温度为 220 °C, 检测器温度为 250 °C, 柱内流量为 25 mL/min, 参比流量 10.0 mL/min, 尾吹流量为 1.0 mL/min。

1.5 酯化反应程度和酯化聚合度^[12]

酯化反应程度 (P) 的定义如式 (1) 所示:

$$P = \frac{N_1}{N_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (1)$$

式中: N_1 ——参加反应的丁二酸酐的官能团数目;

N_2 ——丁二酸酐的起始官能团数目;

M_1 ——酯化阶段生成水的物质的量;

M_2 ——理论生成水的物质的量。

酯化聚合度 (X_n) 的定义如式 (2) 所示:

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} \quad (2)$$

式中: r ——酸酐和醇的投料比, $r < 1$ 。

2 结果与讨论

2.1 酯化聚合度与 PBS 分子量的关系

实验考察了在不同的酯化条件下酯化反应结束时的酯化聚合度, 并在酯化反应结束后, 继续进行完全相同的缩聚反应过程, 得到了具有不同重均分子量 (M_w) 的 PBS 聚合物。表 1 是酯化反应聚合度与缩聚后 PBS 的 M_w 之间的关系。

表 1 酯化聚合度与缩聚后 PBS 的 M_w 的关系

酯化温度 / °C	醇酸投料比	$P / \%$	X_n	$M_w / (\times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$
200	1.1	64.0	2.58	159.2
170	1.2	63.6	2.37	102.7
200	1.06	59.1	2.35	150.1
175	1.1	56.6	2.17	110.4
200	1.04	54.1	2.13	136.0

由表 1 可以看出, 酯化反应程度 P 和酯化聚合度 X_n 较大, 并不一定能在缩聚反应后得到较高分子量的 PBS, 而分子量是考察 PBS 聚合物性能的最重要的指标。因此如果以酯化聚合度或酯化反应程度作为评价酯化反应的指标, 则酯化反应无法与缩聚后 PBS 聚合物的分子量建立起联系, 也就无法通过酯化反应预知缩聚后 PBS 的性能, 因此, 以酯化聚合度作为酯化反应的评价指标, 对聚合反应的指导意义不大。

2.2 酯化新判据的建立

由缩聚的经典理论可知^[12], 醇酸官能团必须严格等当量, 才能得到高分子量的缩聚聚合物, 否则, 缩聚反应将很难进行。但在实际聚合中, 因为副反应的发生, 醇酸投料比通常大于 1, 这与缩聚理论并不相符。因此考虑以酯化结束时的醇酸官能团比例作为考察对象, 并结合酯化反应程度, 建立新的酯化判据 S 定义为:

$$S = \frac{m}{P} \quad (3)$$

式中: m ——未反应的 1,4-丁二醇官能团数 / 未反应的丁二酸酐官能团数的比值。

虽然在酯化反应中, 存在伴随 1,4-丁二醇生成四氢呋喃的副反应, 但由于副反应速度相对较慢, 且初始醇酸投料比大于 1, 所以酯化反应结束时 S 的

分子部分也大于1。根据缩聚理论,醇酸官能团必须严格等当量,才能得到高分子量的聚合物,因此, S 中的分子越小(越接近于1),越有利于在缩聚反应后得到较高分子量的PBS。

在 S 的表达式中,分母为酯化反应结束时式(1)中的酯化反应程度,通常,酯化反应程度越高,即分母越大,越有利于在后续的缩聚反应中得到较高分子量的PBS。综合以上分析,酯化新判据 S 的表达式中的分子越小,分母越大,即 S 越小,越有利于得到较高分子量的PBS。

2.3 酯化新判据 S 与PBS分子量的关系

实验中考察了不同的酯化反应条件下,酯化反应结束时的 S 值,并在酯化反应结束后,继续进行完全相同的缩聚反应过程,得到了具有不同重均分子量的PBS,酯化反应对应的 S 值与缩聚后PBS的分子量之间的关系如表2所示。

表2 S 与PBS的 M_w 的关系

酯化温度/℃	醇酸投料比	S	$M_w/(\times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$
200	1.1	1.79	159.2
200	1.06	1.81	150.1
200	1.04	1.87	136.0
200	1.3	1.98	115.4
175	1.1	2.01	110.4
170	1.2	2.07	102.7
200	1.4	2.16	90.1

从表2可以看出,酯化反应结束时的 S 越小,缩聚后得到的PBS的分子量越高,这与理论分析的结果完全一致。当 S 小于1.81,缩聚反应后可以得到较高分子量的PBS,PBS的分子量大于15万。

将表2中的酯化反应判据 S 值对PBS的 M_w 作图,二者之间的关系如图1所示。

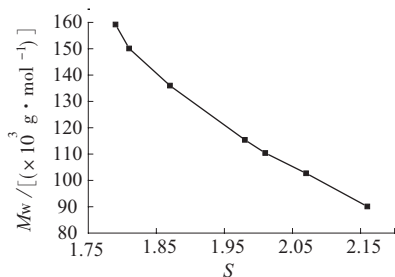


图1 S 与PBS的 M_w 的关系

从图1可以直观地看出,以 S 值作为酯化反应的判据,可以将酯化反应与缩聚后的PBS的分子量之间建立起直接的联系,即酯化反应的 S 值越小,缩聚后越容易得到较高分子量的PBS。

2.4 酯化判据 S 的进一步验证

之前的研究已经证明了 S 作为酯化判据的可靠

性,该部分通过酯化条件的改变进一步验证了 S 作为酯化判据的可行性。

由文献[10]和[11]可知,增大催化剂用量,可使酯化聚合度提高,但当催化剂用量增大到一定程度以后,酯化聚合度虽仍有提高,但缩聚后的PBS分子量却基本不再增大。实验中通过提高催化剂的用量,研究了催化剂用量与酯化聚合度、酯化新判据 S 以及不同的缩聚时间内得到的PBS分子量之间的关系,如表3所示,其中各组实验的醇酸投料比均为1.1:1,丁二酸酐用量均为2.0 kg,酯化温度均为200℃。

表3 酯化判据 S 的验证实验

催化剂和丁二酸酐物质的量之比	缩聚时间/h	酯化聚合度	S	$M_w/(\times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.001	3	2.58	1.79	159.2
0.0015	2.5	2.64	1.74	159.0
0.002	2	2.73	1.71	160.3
0.003	2	2.88	1.71	158.2
0.0044	2	3.16	1.71	162.4

从表3可以看出,当催化剂和丁二酸酐的物质的量之比大于0.001以后,随着催化剂用量的增大,酯化聚合度虽然逐渐提高,但是缩聚后得到的PBS分子量却大致相同,这与文献[10]的研究结果一致。

从表3还可以看出,虽然催化剂用量增大后,缩聚后得到的PBS分子量大致相同,但是达到相似分子量所需的缩聚时间却不完全相同,当催化剂和丁二酸酐的物质的量之比在0.001~0.002之间时,随着催化剂用量的增大,缩聚后的PBS分子量虽大致相同,但缩聚所需的时间却逐渐减少, S 值也逐渐减小,反映出随着催化剂用量的增大,缩聚反应更容易得到高分子量的PBS聚合物。当催化剂和丁二酸酐的物质的量之比在0.002~0.0044之间时,随着催化剂用量的继续增大,缩聚后的PBS的分子量大致相同,且缩聚所需的时间也大致相同,因此, S 值也不再减小。

从酯化判据 S 的验证实验可以看出, S 值反映了缩聚反应制备高分子量PBS的难易程度, S 值越小,通过缩聚反应得到高分子量的PBS的时间就越短,或者在相同的缩聚时间内得到更高分子量的PBS,反之, S 值越大,缩聚反应就越难得到高分子量的PBS。

3 结论

通过实验发现,常规的酯化判据酯化聚合度与缩聚反应及产品PBS分子量的关联度不大,并定义了新的 S ,通过实验验证了 S 的可靠性。

结果表明, S 值越小, 缩聚反应越容易得到高分子量的 PBS, 反之, S 值越大, 缩聚反应越难得到高分子量的 PBS。

参考文献

- [1] Okada M. Chemical syntheses of biodegradable polymers[J]. Prog Polym Sci, 2002, 27(1):87-133.
- [2] 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):1 677-1 685.
- [3] 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.
Li Guan, Qi Rongrong, Lu Jiaqi, et al. Preparation of foam of PBS[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):13-15.
- [4] 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.
Wang Guoli, Xu Jun, Guo Baohua. Research Progress of synthesis and modification of biodegradable PBS and its copolymers[J]. Polymer Bulletin, 2011(4):99-109.
- [5] 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, 1861660A[P]. 2006-11-15.
Guo Baohua, Xu Jun, Xu Yongxiang, et al. A biodegradable copolyester and its preparation method: CN, 1861660A[P]. 2006-11-15.
- [6] Montaudo G, Rizzarelli P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70(2):305-314.
- [7] 刘杰, 谭惠民, 罗运军, 等. (丁二酸丁二酯/丁二酸乙二酯) 共聚物的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4):14-16.
Liu Jie, Tan Huimin, Luo Yunjun, et al. Synthesis and properties of copolymer of PBS and PEGS[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(4):14-16.
- [8] 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.
Gao Ming, Wang Xiufen, Guo Rui, et al. Research process of PBS based biodegradable materials[J]. Polymer Bulletin, 2004(5):51-55.
- [9] Lee S M, Cho D W, Park W H, et al. Novel silk / poly(butylenesuccinate)biocomposites: The effect of short fiber content on their mechanical and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(3-4):647-657.
- [10] 吴梓新, 李铮, 陶震. 酯交换合成 PBS 用催化剂的研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(1):11-12.
Wu Zixin, Li Zheng, Tao Zhen. Research of catalyst in the transesterification of PBS[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(1):11-12.
- [11] 吴梓新, 李铮, 陶震, 等. 酯交换法聚丁二酸丁二酯聚合工艺的研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):43-46.
Wu Zixin, Li Zheng, Tao Zhen, et al. Study on transesterification process of PBS[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):43-46.
- [12] 张留城, 李佐邦. 缩合聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
Zhang Liucheng, Li Zuobang. Polycondensation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.

改性尼龙在高速铁路、机车工业中的应用

随着科学技术的发展, 具有质轻、高强度、耐腐蚀、易成型的高分子材料, 愈来愈广泛地用于现代交通业。高速铁路是 21 世纪世界铁路的一个重要发展方向, 国家总理李克强在 2014 年成功签约了多国高速铁路干线, 国家在高速铁路上的研究全面提速, 设计了新型的铁路道岔, 采用了混凝土岔枕, 岔枕中配制了塑料绝缘套管, 要求套管具有高强度、绝缘、强韧性等性能, 现在多采用高强度增韧尼龙 (PA) 制造。

(1) PA 在铁路工程中的应用。

铁路工程重点是铁路轨道, 其主要联结形式是木枕、铁垫板、钢轨, 这种联结形式的轨道弹性好, 减震性较强, 但与钢轨联结扣压力小, 锁定能力差, 同时木枕易腐蚀, 使用寿命短, 近年来, 大量使用了钢筋混凝土轨枕, 提高了轨道结构的强度和稳定性, 也为发展无缝线路技术提供了条件, 制造混凝土轨枕与钢轨之间有一个绝缘缓冲垫, 一般采用天然橡胶垫板和绝缘缓冲橡胶垫片或塑料(如聚氯乙烯、聚乙烯)绝缘缓冲垫片。与轨距挡板配套使用的挡板座具有高强度, 能缓冲轨道横向力, 保护轨枕承轨槽档肩, 有较高的摩擦系数、耐磨性和耐腐蚀性能, 尤其是与轨距挡板一起, 能保持和调节轨距, 主要材料有 PA6 和 PA1010, 目前在道路工程中较大的制品主要是轨距 PA 挡板座, 橡胶轨枕垫板, 道岔用 PA 轨撑

座, PA 轨距块, 高速铁路道岔 PA 套管等。

(2) PA 在铁路通信信号工程中的应用。

铁路轨道道路技术采用了自动闭塞电路技术, 为了保证轨道信号准确无误, 轨道连接要求有良好的绝缘性和较高的压缩强度。主要品种有槽型绝缘件, 绝缘管垫, 绝缘管、绝缘垫圈、各种绝缘板和轨端绝缘。钢轨绝缘件采用增强阻燃 PA。

(英尼工程塑料)

塑料田埂设施首次大面积推广应用

宁夏贺兰县精品稻麦产销专业合作社投资 8 万余元, 安装 1 000 余亩稻田可拆装式塑料田埂, 亮相贺兰县金贵镇通昌村有机水稻种植示范基地, 填补了宁夏水稻生产大面积应用塑料田埂设施的空白, 这是在 2014 年试验成功基础上首次大面积推广。

塑料田埂提高了耕地利用率, 取消了稻田土埂, 可增加有效种植面积 2%~7%, 提高了耕地利用率; 便于耕、种、收一体化机械作业。水稻种植前平田后安装塑料田埂, 收获前再将塑料田埂拆除, 各种大型拖拉机、收割机械可以直接应用; 促进农民增产增收。应用塑料田埂可以节省了大量人工劳动, 达到省地、节水、省种, 最终达到节约成本增收的目的。下一年度塑料田埂可以重复再利用, 投入成本不高。

(工程塑料网)