

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.023

聚癸二酸丙二醇酯的优化合成与表征^{*}

贾普友¹,薄采颖¹,胡立红^{1,2},周静¹,周永红¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:以癸二酸, 1,2-丙二醇, 2-甲基-1,3-丙二醇为原料, 以钛酸四正丁酯为催化剂, 分别经酯化、缩合过程合成了聚癸二酸丙二醇酯系列聚酯增塑剂; 使用傅立叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、凝胶色谱仪分别对聚酯产品的结构、热稳定性、玻璃化转变温度和分子量进行了系统表征。结果显示, 反应条件为醇酸物质的量之比 1.25 : 1, 催化剂用量为二元酸质量的 0.06%, 反应温度为 180℃, 反应时间为 8 h, 抽真空时间为 2 h, 此时得到了聚癸二酸 1,2-丙二醇酯和聚癸二酸 2-甲基-1,3-丙二醇酯产品, 其数均分子量分别为 924, 1 668, 分解温度分别为 417.8℃和 449.7℃, 具有较好的热稳定性。

关键词:聚合; 聚酯; 增塑剂; 优化; 合成

中图分类号: TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0094-04

Optimized Synthesis and Characterization of Poly(propylene glycol sebacate)

Jia Puyou¹, Bo Caiying¹, Hu Lihong^{1,2}, Zhou Jing¹, Zhou Yonghong¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract : Using tetra-n-butyl titanate as catalyst, 2-methyl 1,3-propanediol and 1,2-propanediol sebacic acid as raw material, series polyester products were prepared via polyesterification reaction. The Fourier transform infrared spectrum (FTIR), nuclear magnetic resonance apparatus, thermogravimetric analyzer, differential scanning calorimetry and gel permeation chromatograph were used to measure the structure, thermostability, glass transition temperature and molecular weight of the prepared products. The results show that stuff molar ratio of diol / diacid is 1.25 : 1, the content of catalyst used is 0.06% mass of the carboxylic acid used, the reaction temperature is 180 °C and the reaction time is 8 h, the vacuum pumping time is 2 h. The number average molecular weight and the decomposed temperature of the prepared poly-1,2-propylene glycol sebacate and poly-2-methyl-1,3-propylene glycol sebacate is 924, 1 668 and 417.8 °C, 449.7 °C. The products have higher thermostability.

Keywords : polymerization; polyester; plasticizer; optimization; synthesis

聚酯增塑剂分子量较大, 在加工过程中挥发度低, 不易被水、油和溶剂抽出, 并且迁移性小, 耐高温, 能使制品长期保持较好的质量和使用寿命, 比单体增塑剂有许多优越性, 因此被称为耐久性增塑剂。聚酯增塑剂特别适用于钢材、木材、织物和聚氯乙烯 (PVC) 地板砖表面的涂饰, 以增强耐污染、耐磨损、耐溶剂、耐水抽出和防止吸水而膨胀^[1]。由于邻苯二甲酸酯类作为 PVC 主增塑剂应用于医疗器械、儿童玩具、食品包装材料可诱发致癌, 对人类健康带来严重威胁^[2-6]。因此, 增塑剂向着高分子量、功能化、无毒、环境友好的方向发展, 耐热性和耐久性均很好的聚酯增塑剂未来市场前景广阔^[7]。

聚酯增塑剂的合成一般在 200℃左右, 由二元

酸和二元醇经酯化、缩聚而成。最常用的是饱和二元酸 (己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸等) 与 C₂—C₄ 的二元醇合成。变动反应的投料量和采用不同的封端剂可以得到不同的聚酯产品。蒋平等^[8]合成了聚己二酸二元醇酯, 其最佳实验条件为: 醇酸物质的量之比为 1.14 : 1, 钛酸四正丁酯催化剂质量为原料总质量的 0.03%, 反应温度为 200 ~ 220℃, 反应时间为 6 h; 检测显示聚酯产品的聚合度为 10, 具有较高的热稳定性。孙杰等^[9]以癸二酸和

^{*} 国家林业局 948 项目 (2013-4-12)

联系人: 周永红, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质资源转化与利用研究

收稿日期: 2014-06-17

己二醇为原料,在十氢萘中直接合成了聚癸二酸己二醇酯,反应温度为 190 ~ 200 °C,反应时间为 10 ~ 12 h;该类聚酯具有高强度、高韧性,可以代替通用塑料使用。宁卓远等^[10]以等物质的量的甘油和癸二酸在氮气流除水条件下缩聚反应,合成了高分子量的聚癸二酸甘油酯;反应温度为 160 °C,反应时间为 7.75 h。笔者优化了聚癸二酸 1,2-丙二醇酯(1号聚酯)和聚癸二酸 2-甲基-1,3-丙二醇酯(2号聚酯)最佳合成条件,并使用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、热重分析(TG)仪和差示扫描量热(DSC)仪对试样进行了系统的表征。

1 实验部分

1.1 原材料

癸二酸、1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇:分析纯,南京化学试剂有限公司;

钛酸正丁酯:化学纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 仪器

FTIR 仪:IS10 型,美国尼高力公司;

GPC 仪:Waters1515 型,美国 Waters 公司;

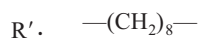
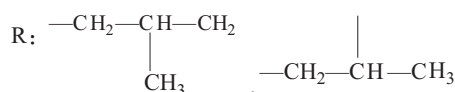
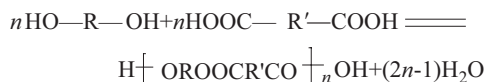
核磁共振仪:ARX-300 型,德国 Bruker 公司;

DSC 分析仪:Diamond 型,美国 PE 公司;

TG 仪:TG209F1 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 聚癸二酸丙二醇酯的合成

将癸二酸和丙二醇按照一定的物质的量之比加入到三口瓶中,钛酸正丁酯为催化剂,装上搅拌转子,水分离器和冷凝管,通入氮气 20 min 后,油浴加热并搅拌,逐渐升温到特定温度反应,当没有水蒸气蒸出,酸值保持不变时,换成减压抽真空装置,在特定温度下减压抽真空(-0.095 MPa) 2 h,除去过量的醇和小分子酯类后,在氮气保护下冷却得到产物。聚酯合成机理如下式:



1.4 性能测试与表征

(1) 酸值测定。

聚酯产品酸值按 GB/T 6489.2-1986 测定。

(2) 聚合物的数均分子量,重均分子量及其分布

测定。

采用 GPC 仪,四氢呋喃为流动相,聚酯产品的质量分数为 0.5%,温度为 40 °C,流出速度为 1 mL/min,进样量 25 μL。

(3) FTIR 分析。

样品溶解于 CHCl₃ 溶液,将其成膜在 KBr 片上,用 FTIR 仪分析。

(4) ¹H-NMR 分析。

以 CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷为内标,400 MHz,对聚酯产品进行 ¹H-NMR 分析。

(5) DSC 分析。

从室温加热到 150 °C,停留 10 min,冷却至 -100 °C,再升温至 150 °C,加热和冷却速率均为 10 °C/min,氮气气氛,流速为 40 mL/min。

(6) 热稳定性分析。

采用 TG 仪,热重分析条件为 N₂ 气氛,室温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 温度和时间对缩聚反应的影响

分别称取相同物质的量的醇和酸以及等质量的催化剂在 160, 170, 180 °C 下反应,考察温度和时间对反应的影响。时间和温度对酯化反应的影响体现在酸值的降低和出水量的增加,延长时间和升高温度可以提高反应的酯化程度。图 1 显示时间和温度对合成反应的影响。

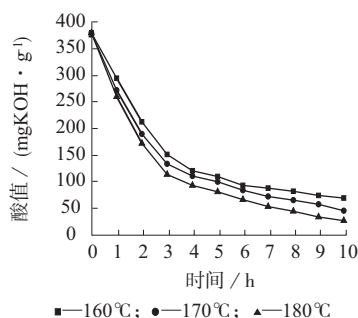


图 1 时间和温度对合成反应的影响

由图 1 可见,随着反应的进行,酸值逐渐降低,温度在 180 °C 反应 8 h 后,酸值迅速降低到 25 mgKOH/g 左右,反应趋于完成,此后酸值几乎保持不变。相同的时间点,反应在 160 °C 和 170 °C 时的酯化程度显然低于 180 °C,达到酸值稳定的时间也要滞后于 180 °C;因此,选择在常压 180 °C,反应 8 h,当没有水汽蒸出、酸值几乎保持不变时,即为酯化反应终点,然后换成减压抽真空装置,在 180 °C 减压抽真空(-0.095 MPa) 2 h 后,在氮气保护下冷却

得到产物。

2.2 催化剂对反应的影响

催化剂在酯化反应中通过改变反应途径和反应活化能来加快反应速率,缩短反应时间和提高酯化率。分别称取相同物质的量的醇和酸,在 180℃ 通过添加不同质量的催化剂钛酸四正丁酯考察其对酯化率的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可见,在 180℃,钛酸四正丁酯的质量为二羧酸质量的 0.06% 时,酯化率达到 89.11%,继续增加钛酸四正丁酯的质量,酯化率不再提高,过量的催化剂会增加副反应的发生,因此催化剂的用量为二羧酸质量的 0.06%。

表 1 催化剂对合成反应的影响

项 目	参 数						%
催化剂用量	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	
酯化率	80.2	84.66	88.42	89.11	89.11	89.10	

2.3 原料物质的量之比对反应的影响

酯化反应是可逆反应,如果反应中酸过量,酯类可能会在酸性条件下水解,并且醇的沸点低于酸,过量的醇相对于酸在反应后较易除去。因此为了使反应完全,通常醇的加入量大于理论计算量。在 180℃,催化剂用量为癸二酸质量的 0.06% 时,改变醇酸的物质的量之比,研究其对酯化反应的影响。图 2 为醇酸物质的量之比对合成的影响。图中显示在醇酸物质的量之比为 1.25 : 1 时,酯化反应基本完全,继续增加醇的用量,酸值几乎保持不变。因此酯化反应选择醇酸物质的量之比为 1.25 : 1。

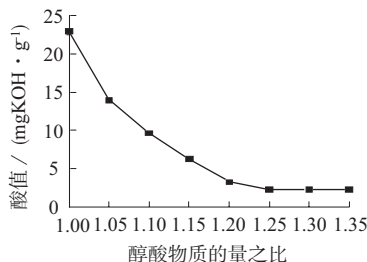


图 2 醇酸物质的量之比对合成反应的影响

2.4 最佳反应条件的重现性

通过上述实验确定了最佳实验条件,并在最佳实验条件下,即温度为 180℃,醇酸物质的量之比为 1.25 : 1,钛酸四正丁酯的质量为癸二酸质量的 0.06%,反应 8 h,在 180℃ 减压抽真空 (-0.095 MPa) 2 h 后,在氮气保护下冷却得到产物。通过 5 次实验,结果基本一致,说明酯化反应具有较好的重现性。

2.5 FTIR 分析

图 3 所示聚癸二酸丙二醇酯两种聚酯产品的 FTIR 谱图比较。由图 3 可看出,两种聚酯产品 FTIR 谱图在 3 600 cm⁻¹ 附近有一 OH 吸收峰,这可

能是在合成聚酯过程中有残留的醇,或该聚酯的链末端是醇羟基。两种聚酯的 FTIR 均在 2 928 cm⁻¹ 处有 C—H 键伸缩振动吸收峰,在 1 740 cm⁻¹ 处有酯羰基 C=O 键伸缩振动吸收峰,在 1 100 cm⁻¹ 处有 C—C 键伸缩振动吸收峰,而且聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯在 996 cm⁻¹ 处有 C—C 键伸缩振动吸收峰,说明该指纹区聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯 (2 号) 比聚癸二酸 1,2- 丙二醇酯 (1 号) 多一个甲基。这些特征峰证明产物具有酯类结构。

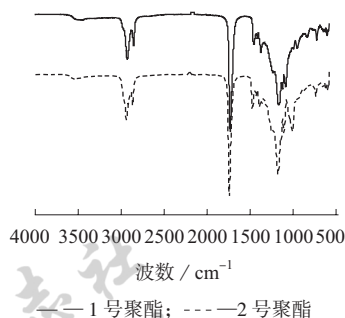


图 3 聚酯产品 FTIR 谱图

2.6 核磁共振分析

聚癸二酸-1,2- 丙二醇酯的 ¹H-NMR 谱图如图 4 所示。

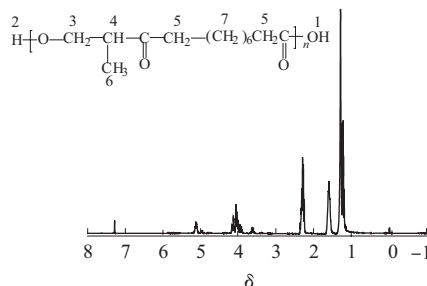


图 4 聚癸二酸-1,2- 丙二醇酯的 ¹H-NMR 谱图

图 4 中,峰的数量就是氢的化学环境的数量,峰的相对高度就是对应的处于某种化学环境的氢原子的数量。聚癸二酸-1,2- 丙二醇酯 ¹H-NMR 谱图显示 7 个峰,其化学位移分别为 7.3, 5.15, 4.0, 3.65, 2.28, 1.60 和 1.35, 其比例为 1 : 1 : 2 : 1 : 4 : 3 : 12, 分别对应于式 1 所示 1, 2, 3, 4, 5, 6 和 7 所对应的氢,证明所得产物为聚癸二酸-1,2- 丙二醇酯。

2.7 聚酯产品的数均分子量和聚合度分析

凝胶色谱分别测定了聚酯产品的数均分子量 (*M_n*)、重均分子量 (*M_w*)、Z 均分子量 (*M_z*)、产物结构中分子量的分布指数和聚合度,结果列于表 2。聚癸二酸 1,2- 丙二醇酯、聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯的数均分子量分别为 924 和 1 668,其分布指

数分别为 2.12, 和 1.93. 由此计算得到的聚合度分别为 4.68 和 7.84.

表 2 聚酯产品分子量 GPC 测定结果

聚酯产品	Mn	Mw	Mz	分布指数	聚合度
1 号聚酯	924	1 805	3 843	2.12	4.68
2 号聚酯	1 668	3 507	6 793	1.93	7.84

2.8 聚酯产品的热稳定性分析

两种聚酯产品的 TG 曲线如图 5 所示. 由 TG 曲线可以得到两种聚酯产品的分解温度. 由 TG 曲线图可知, 点 A, B 和 C, D 分别是 1 号聚酯和 2 号聚酯失重 50% 和失重 20% 的点, 因此, 图 5 中点 E, F 分别是聚癸二酸 1,2- 丙二醇酯和聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯的分解温度点, 分解温度分别为 417.8℃ 和 449.7℃, 说明具有很高的热稳定性, 进而可以较好地提高 PVC 制品的热稳定性.

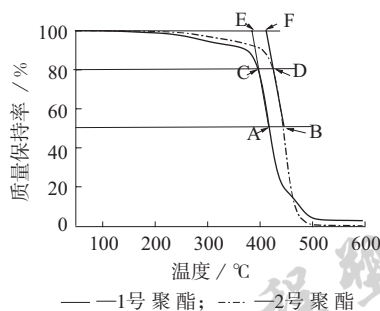


图 5 聚酯产品的 TG 曲线

2.9 聚酯产品的 DSC 分析

采用 DSC 仪测定聚酯产品的玻璃化转变温度 (T_g), 3 种聚酯产品的 DSC 曲线如图 6 所示. 分析后得到聚癸二酸 1,2- 丙二醇酯和聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯的 T_g 分别为 -46.02℃ 和 -59.31℃.

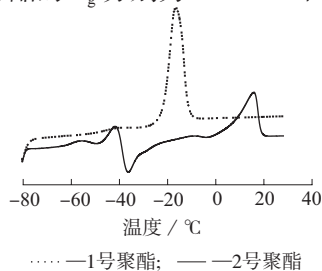


图 6 聚酯产品的 DSC 分析曲线

3 结论

(1) 以癸二酸, 1,2- 丙二醇, 2- 甲基-1,3- 丙二醇为原料, 以钛酸四正丁酯为催化剂, 分别经酯化、缩合过程合成了聚癸二酸丙二醇酯系列聚酯增塑剂. 其最佳反应条件: 温度为 180℃, 醇酸物质的量之比为 1.25 : 1, 钛酸四正丁酯的质量为癸二酸质量的 0.06%, 反应 8 h, 在 180℃ 减压抽真空

(-0.095 MPa) 2 h, 在氮气保护下冷却得到产物.

(2) GPC 分析、DSC 分析和 TG 分析得到了系列聚酯产品的数均分子量、 T_g 和热分解温度. 聚癸二酸-1,2- 丙二醇酯和聚癸二酸 2- 甲基-1,3- 丙二醇酯的数均分子量分别为 924, 1 668; T_g 分别为 -46.02℃ 和 -59.31℃; 热分解温度分别为 417.8℃ 和 449.7℃, 具有较高的热稳定性.

参考文献

- [1] 石万聪, 司俊杰, 刘文国. 增塑剂使用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Shi Wancong, Si Junjie, Liu Wenguo. Plasticizer manual [M]. Beijing: China Industry Press, 2009.
- [2] Marcilla A, Garia S, Garcia-Quesada J C. Study of the migration of PVC plasticizers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):457-463.
- [3] Latini G, Felice C D, Verrotti A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health[J]. Reproductive Toxicology, 2004, 19(1):27-33.
- [4] Ltini G. The potential hazards of exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate in babies[J]. Biology of Neonate, 2000, 78(4):269-276.
- [5] Li J H, Ko Y C. Plasticizer incident and its health effects in Taiwan[J]. The Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 2012, 28(7):17-21.
- [6] Chen Y H, Fu S H, Huang J K, et al. A review on the response and management of the plasticizer-tainted food incident in Taiwan[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2013, 21(3):242-246.
- [7] 汪多仁. 绿色增塑剂 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2011.
Wang Duoren. Green plasticizer[M]. Beijing: Science and Technology Press, 2011.
- [8] 蒋平平, 费柳月, 蒋春林. 聚己二酸二元醇酯的合成研究与表征 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4):714-719.
Jiang Pingping, Fei Liuyue, Jiang Chunlin. Synthesis and characterization of polyethylene adipate glycol ester[J]. Journal of Chemical Engineering, 2008, 22(4):714-719.
- [9] 孙杰, 张维, 谭惠民, 等. 可降解高分子量聚癸二酸己二醇酯的合成及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3):96-98.
Sun Jie, Zhang Wei, Tan Huimin, et al. Synthesis and characterization of high molecular weight biodegradable poly(hexane-sebacate)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(3):96-98.
- [10] 宁卓远, 张青山, 李云政. 聚癸二酸甘油酯的优化合成 [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(3):373-378.
Ning Zhuoyuan, Zhang Qingshan, Li Yunzheng. Optimum synthesis of poly(glycerol sebacate)[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2011, 31(3):373-378.