

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.023

几种合成聚丁二酸丁二酯用催化剂的催化效果比较^{*}

高艳¹, 赖仕全¹, 刘兴南², 岳莉¹, 赵雪飞¹

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁鞍山 114051; 2. 辽宁缘泰石油化工有限公司, 辽宁鞍山 114100)

摘要: 以 1,4- 丁二酸和 1,4- 丁二醇为原料, 分别以 SnCl_2 , 异辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$, ZnCl_2 , 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$, Sb_2O_3 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸为催化剂, 采用直接熔融缩聚法合成了聚丁二酸丁二酯 (PBS)。通过测试酯化反应阶段的出流量、PBS 的收率及其特性黏度、数均分子量和熔融温度等性质, 比较了 6 种催化剂在 PBS 聚合反应中的催化效果。以 SnCl_2 为例, 利用傅立叶变换红外光谱和热重分析研究了由其催化合成的 PBS 的结构和热稳定性。结果表明, 实验合成的产物为羟基封端 PBS; 6 种催化剂都能促进 1,4- 丁二酸和 1,4- 丁二醇分子间的脱水酯化反应, 除 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 外, 其它几种催化剂均能有效减少四氢呋喃副产物的生成; 锡类化合物的催化效果总体上最好, 其中 SnCl_2 作催化剂时所合成的 PBS 的收率、特性黏度、数均分子量和熔融起始温度最高, 其热分解温度为 280°C 。以 PBS 分子量为指标, 6 种催化剂的催化效果高低顺序为: $\text{SnCl}_2 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2$ 。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 催化剂; 分子量

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0097-04

Catalytic Effects Comparison of Several Catalysts Used to Synthesize Poly (Butylene Succinate)

Gao Yan¹, Lai Shiquan¹, Liu Xingnan², Yue Li¹, Zhao Xuefei¹

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Liaoning Yuantai Petrochemical Co. Ltd., Anshan 114100, China)

Abstract: Poly(butylene succinate) (PBS) was synthesized respectively from 1,4-succinic acid and 1,4-butanediol using SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, Sb_2O_3 or $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as catalyst by direct melt polycondensation method. The catalytic effects of the 6 kinds of catalysts in the polymerization reaction of PBS were compared by measuring liquid yield in the esterification reaction stage, yield and properties of PBS, such as intrinsic viscosity, molecular weight and melting temperature. Taking SnCl_2 as example, the structure and thermal stability of PBS synthesized by SnCl_2 were studied with FTIR and TG. The results show that the synthesized product is hydroxyl-capped PBS. The 6 kinds of catalysts all can promote dehydration esterification reaction of 1,4-succinic acid and 1,4-butanedio. Except for $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, several other catalysts can effectively reduce the formation of tetrahydrofuran by-product. Overall, the catalytic effects of stannum compound are best among these catalyst and when SnCl_2 is used as catalyst, the yield, intrinsic viscosity, number average molecular weight and original melting temperature of the synthesized PBS are best and its decomposition temperature is 280°C . Taking molecular weight of PBS as index, the order of the catalytic effects of the 6 catalysts is $\text{SnCl}_2 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Keywords: poly (butylene succinate); catalyst; molecular weight

21 世纪是高分子科学迅速发展的年代, 塑料制品在人们日常生活中占据了举足轻重的地位, 但近年来塑料难降解而引起的“白色污染”问题越来越受到重视, 而可生物降解高分子材料是解决这一问题的有效途径^[1]。

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 是一种非常有发展前景的可生物降解塑料, 与其它可生物降解塑料如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯相比, 具有更高的熔点、更好的力学性能和加工性能, 且合成原料来源丰富^[2]。因

此, 自 20 世纪 90 年代起, 有关 PBS 的研究发展较快。PBS 分子量的高低直接确定了其性能的优异, 而在合成过程中催化剂是影响其分子量的重要因素, 如 M. Ishii 等^[3]使用四异丙氧基钛, 三异丙氧基铝, SnCl_2 和 1- 氯 - 羟基 - 1,1,3,3- 四丁基二锡氧烷

^{*} 辽宁科技大学专项基金项目 (2012TD01)

联系人: 赖仕全, 教授, 主要研究方向为生物降解高分子材料的合成及应用研究

收稿日期: 2013-11-30

来催化合成高分子量 PBS, L. Mohammed 等^[4]评价了 ZnCl_2 , MgCl_2 和 BiCl_3 在合成 PBS 反应中的催化效果。笔者研究了锡类物质、锌类物质及金属氧化物在 PBS 聚合反应中的催化效果,以期筛选出合成 PBS 的优良催化剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂

1,4-丁二酸、1,4-丁二醇和氯仿:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

无水甲醇:分析纯,北京化工厂;

无水 SnCl_2 , 异辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$, ZnCl_2 , 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 和 Sb_2O_3 :分析纯,市售;

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸:自制。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet-550 型, 美国尼高力仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: Diamond, 美国 Perkin Elmer 公司;

显微熔点测定仪: 北京泰克仪器有限公司;

乌氏黏度计: 上海思尔达科学仪器有限公司;

阿贝折射仪: 上海光学仪器厂。

1.3 PBS 的合成

将 0.1 mol 丁二酸、0.11 mol 丁二醇及一定量的催化剂加入到四口烧瓶中, 安装上搅拌装置、分水装置及回流装置; 在氮气保护下加热到 160°C , 酯化反应 1 h, 每 15 min 记录一次出液量。接着将反应装置改为减压装置, 缓慢加热到 230°C , 缩聚反应 2 h。反应结束后, 将产物冷却至室温, 用氯仿溶解, 加入适量甲醇沉淀, 产物以白色沉淀物形式析出, 过滤后, 在真空干燥箱干燥, 获得 PBS 白色粉末。

1.4 结构表征与性能测试

(1) 结构表征。

采用 KBr 压片法, 用 FTIR 仪对合成的 PBS 进行结构表征, 扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 性能测试。

特性黏度 $[\eta]$: 称取 0.25 g PBS, 用 50 mL 氯仿溶解, 在 25°C 恒温水浴中用乌氏黏度计测量溶液流出时间, 按式 (1) 计算 PBS 的 $[\eta]$ ^[5]。

$$[\eta] = \{2[t/t_0 - \ln(t/t_0) - 1]\}^{1/2}/C \quad (1)$$

式中: t ——PBS 氯仿溶液的流出时间;

t_0 ——纯氯仿的流出时间;

C ——PBS 氯仿溶液的浓度。

数均分子量 $\bar{M}_n$: 基于 PBS 的 $[\eta]$, 根据式 (2)

计算 PBS 的 $\bar{M}_n$ ^[6]。

$$\bar{M}_n = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54} \quad (2)$$

熔融温度测试: 在显微熔点测定仪上, 通过观察目镜下样品的形态变化, 测量 PBS 的熔融起始温度及熔融终止温度。

热性能分析: 在氮气保护下, 采用 TG 分析仪对 PBS 的热稳定性进行分析, 温度范围为室温 $\sim 700^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 给出了无催化剂和 SnCl_2 作催化剂时合成产物的 FTIR 谱图。从图 1 可见, SnCl_2 作催化剂时和不加催化剂时得到的合成产物的 FTIR 谱图几乎完全相同, 也与文献 [7] 报道的结果一致。 1714 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动峰, 1336 和 1158 cm^{-1} 处是酯基中两个 C—O 键的伸缩振动峰, 说明产物中存在大量酯基, 这证明了丁二酸和丁二醇发生了酯化缩聚反应, 生成了 PBS。由于在 $1750 \sim 1770 \text{ cm}^{-1}$ 之间没有观察到羧基的特征峰, 并且在 3451 cm^{-1} 处有明显的羟基伸缩振动峰, 所以这说明实验合成的产物是羟基封端的 PBS。

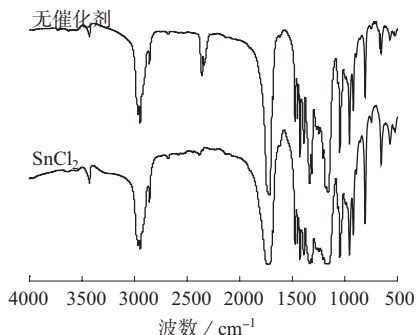


图 1 无催化剂和 SnCl_2 作催化剂时合成产物的 FTIR 谱图

2.2 催化剂种类对 PBS 酯化反应的影响

在 PBS 酯化反应阶段, 从反应体系逸出的液体主要由丁二酸与丁二醇分子间酯化主反应生成的水以及丁二醇分子内脱水副反应生成的四氢呋喃 (THF) 组成。采用阿贝折射仪测量了在不同催化剂下逸出的液体中 THF 和水的含量, 进而计算出相应催化剂下酯化反应阶段 PBS 的酯化率, 结果见表 1。

由表 1 可见, 与无催化剂相比, 加入催化剂能加快丁二酸和丁二醇分子间的脱水酯化反应, 生成更多的水, PBS 的酯化率更大。与无催化剂时相比, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作催化剂时逸出液中 THF 的含量较高, 而其它几种物质作催化剂时逸出液中 THF 含量都较无催化剂的低, 这说明除 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 外其余催化剂均

表 1 不同催化剂下 PBS 酯化反应的情况

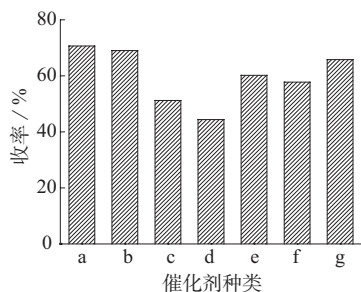
催化剂种类	出液量 ¹⁾ / mL	折光率	THF 体积分数 / %	出水量 / mL	酯化率 / %
SnCl ₂	2.4	1.335 6	6.74	2.2381	62.17
Sn(Oct) ₂	3.0	1.343 4	24.86	2.2542	62.62
ZnCl ₂	2.1	1.338 9	12.30	1.8417	51.16
Zn(OAc) ₂	2.2	1.340 5	18.12	1.8014	50.04
Sb ₂ O ₃	2.2	1.336 1	7.91	2.0260	56.28
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	2.6	1.336 6	9.07	2.3642	65.67
无催化剂	2.2	1.341 9	21.40	1.7293	48.04

注: 1) 出液量为每 15 min 所记录的出液量之和。

能在酯化反应阶段有效抑制生成 THF 的副反应, 有更高的催化选择性。就合成 PBS 的酯化反应阶段的情况来看, SnCl₂, Sb₂O₃ 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸都有较好的催化效果, 其中 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸作催化时获得的酯化率最高。

2.3 催化剂种类对 PBS 收率的影响

图 2 给出了无催化剂及不同催化剂下 PBS 的收率。从图 2 可见, 用 SnCl₂ 和 Sn(Oct)₂ 作催化剂时 PBS 的收率高于无催化剂时的收率, 相比而言, SnCl₂ 作催化剂时 PBS 的收率最高; 而 Sb₂O₃ 和 SO₄²⁻/ZrO₂ 作催化剂时 PBS 的收率比无催化剂时低 5%~8%; ZnCl₂ 和 Zn(OAc)₂ 作催化剂时 PBS 的收率显著降低。这些情况说明除了锡类化合物外, 其它金属氧化物和锌类物质在 PBS 缩聚合成阶段可能加速了副反应以及产物的热解反应。因此, 就 PBS 的收率而言, 合成时选择锡类化合物作催化剂较好, 尤其以 SnCl₂ 为最佳。



a—SnCl₂; b—Sn(Oct)₂; c—ZnCl₂; d—Zn(OAc)₂; e—Sb₂O₃;

f—SO₄²⁻/ZrO₂; g—无催化剂

图 2 无催化剂及不同催化剂下 PBS 的收率

2.4 催化剂种类对 PBS 黏度及分子量的影响

表 2 给出了无催化剂及不同催化剂下 PBS 的 $[\eta]$, $\bar{M}_n$ 和聚合度。由表 2 可见, Zn(OAc)₂ 作催化剂时合成的 PBS 的 $[\eta]$ 和 $\bar{M}_n$ 都明显低于不加催化剂时的情况, 这可能是由于 Zn(OAc)₂ 的羧酸根中的羟基参与了反应, 影响了反应体系的酸醇比, 生成了低分子量的 PBS。而其它几种催化剂合成 PBS 的 $[\eta]$, $\bar{M}_n$ 和聚合度均高于不加催化剂时的情况, 尤其

是 SnCl₂ 作催化剂时合成的 PBS 的分子量比不加催化剂时高了 2 倍多, $\bar{M}_n$ 达到了 9 288。根据 PBS 的分子量结果, 所采用的催化剂的催化效果高低顺序为: SnCl₂ > Sn(Oct)₂ > Sb₂O₃ > SO₄²⁻/ZrO₂ > ZnCl₂ > Zn(OAc)₂。

表 2 无催化剂及不同催化剂下 PBS 的 $[\eta]$, $\bar{M}_n$ 和聚合度

催化剂种类	$[\eta]$ / (dL · g ⁻¹)	$\bar{M}_n$	聚合度
SnCl ₂	0.438 0	9 288	53.65
Sn(Oct) ₂	0.403 8	8 141	47.33
ZnCl ₂	0.362 1	6 883	40.12
Zn(OAc) ₂	0.152 9	1 824	10.61
Sb ₂ O ₃	0.379 5	7 399	43.02
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	0.369 1	6 981	40.59
无催化剂	0.215 7	3 040	18.02

2.5 催化剂种类对 PBS 熔融温度的影响

采用显微熔点测定仪测量了不同催化剂合成 PBS 的熔融温度, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 与无催化剂时的情况相比, 除了 Zn(OAc)₂ 作催化剂时 PBS 的熔融起始温度略低外, 其它几种催化剂合成的 PBS 都有更高的熔融起始温度。SnCl₂ 催化合成的 PBS 的熔融起始温度最高, 为 113.2℃, 其次为 Sn(Oct)₂。另外, 采用催化剂时合成的 PBS 熔融终止温度都高于不加催化剂时的情况。表 3 中也给出了不同催化剂下 PBS 的熔程, 熔程大小与聚合物分子量分布宽窄有关, 熔程越短分子量分布越窄。以 Sb₂O₃ 为催化剂所合成的 PBS 熔程最短, 而以 Zn(OAc)₂ 为催化剂所合成的 PBS 熔程最长。

表 3 无催化剂及不同催化剂下 PBS 的熔融温度 /℃

催化剂种类	熔融起始温度	熔融终止温度	熔程
SnCl ₂	113.2	117.6	4.4
Sn(Oct) ₂	112.8	117.6	4.8
ZnCl ₂	111.2	115.0	3.8
Zn(OAc) ₂	110.0	115.6	5.6
Sb ₂ O ₃	112.3	114.5	2.2
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	111.5	116.0	4.5
无催化剂	110.2	113.8	3.6

2.6 TG 分析

图 3 示出 SnCl₂ 催化合成的 PBS 的 TG-DTG 曲线。

由图 3a 可知, 在 280℃之前, PBS 非常稳定, 几乎没有质量损失, 说明其在熔融后到 280℃温度范围内具有很高的热稳定性, 熔融成型加工温度窗口较宽。280℃之后, PBS 开始分解, 质量迅速减少, 在 390℃时的失重率达到了 98%, 几乎完全热解。由图 3b 可知, 其 DTG 曲线上仅有一个热解吸收峰, 这说明用 SnCl₂ 催化合成的 PBS 纯度较高, 其热解吸收峰峰温为 355℃。

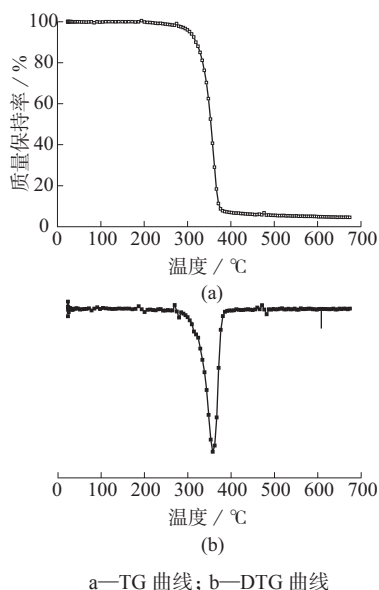


图3 SnCl_2 催化合成的 PBS 的 TG-DTG 曲线

3 结论

(1) FTIR 分析结果表明,实验合成的产物为羟基封端的 PBS。

(2) 在 PBS 的催化合成中,催化剂的加入都能促进丁二酸和丁二醇分子间的脱水酯化反应,除 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 外,其余催化剂均能有效抑制 THF 副反应的进行,锡类物质的催化效果总体上最好。

(3) 6 种催化剂中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸作催化剂时获得的酯化率最高, SnCl_2 作催化剂时 PBS 的收率, $[\eta]$, $\bar{M}_n$ 和熔融起始温度最高。

(4) 以 PBS 分子量为指标,所采用的催化剂的催化效果高低顺序为: $\text{SnCl}_2 > \text{Sn}(\text{Oct})_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3 > \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2$, 因 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 含有羧酸根,其作催化剂时只能获得低分子量的 PBS。

(5) TG-DTG 分析结果表明,由 SnCl_2 催化合成的 PBS 的热分解温度为 280°C , DTG 曲线仅出现一个热解吸收峰,纯度较高。

参考文献

- [1] 吴梓新,李铮,陶震,等. 酯交换法聚丁二酸丁二醇酯聚合工艺的研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(8):43-46.
Wu Zixin, Li Zheng, Tao Zhen, et al. Transesterification polymerization technology of poly (butylene succinate)[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(8):43-46.
- [2] 王军,刘素侠,欧阳平凯. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展[J]. 化工新型材料,2007,35(10):25-27.
Wang Jun, Liu Suxia, Ouyang Pingkai. Recent research progresses in poly (butanediol succinate)[J]. New Chemical Materials,2007,35(10):25-27.
- [3] Ishii M, Okazaki M, Shibasaki Y, et al. Convenient synthesis of aliphatic polyesters by distannoxane-catalyzed polycondensation[J]. Biomacromolecules,2001,2(4):1267-1270.
- [4] Mohammed L, Hicham Q, Takao Y, et al. Syntheses of poly (butylene succinate) by means of non-toxic catalysts[J]. Journal of Macromolecular Science Part A:Pure and Applied Chemistry,2010,47:503-509.
- [5] Solomon O F, Ciuta I Z. Determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions by a simple determination of the viscosity[J]. Journal of Applied Polymer Science,1962,6:683-686.
- [6] Bikiaris D N, Achilias D S. Synthesis of poly (alkylene succinate) biodegradable polyesters, part II:Mathematical modelling of the polycondensation reaction[J]. Polymer,2008,49:3677-3685.
- [7] 邓艳丽,杨景辉,吴传昊. 高摩尔质量 PBS 的合成工艺研究[J]. 塑料工业,2011,39(8):22-25.
Deng Yanli, Yang Jinghui, Wu Chuanhao. Synthetic technology of PBS with high molecular weight[J]. China Plastics Industry,2011,39(8):22-25.

优惠销售 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 380 元/套。

2. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 260 元/盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2700 人次的会议代表通讯录。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>