

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.008

复合催化剂合成可降解共聚酯PBAT及性能表征

李新乐^{1,2,3}, 卫宏远^{1,2}, 王瀚霖³, 肖越³, 刘恒之³, 孟繁茂³

[1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津天达联合工程技术有限公司, 天津 300457;

3. 中石油(上海)新材料研究院有限公司, 上海 200100]

摘要:通过钛酸四丁酯、正硅酸乙酯以及磷酸三乙酯的反应制备了一种复合催化剂,然后以1,4-丁二醇、己二酸和对苯二甲酸为原料,使用该复合催化剂通过直接酯化法合成了聚对苯二甲酸丁二醇-co-聚己二酸丁二酯(PBAT)。研究了酯化率、缩聚时间对合成的PBAT特性黏度的影响,重点对比了制备的复合催化剂与传统聚酯催化剂的活性。采用核磁共振、傅里叶变换红外光谱对聚合物的结构进行了表征。结果表明,当酯化率由80%增加至95%时,PBAT的特性黏度从0.95 dL/g增加到1.25 dL/g;随着缩聚反应时间的增加,PBAT的特性黏度先增加后减小,当缩聚时间为65 min时,PBAT的特性黏度达到最大,为1.25 dL/g。当制备的复合催化剂质量分数为0.025%时,PBAT的特性黏度可以达到1.1 dL/g以上,并且缩聚温度只需要240℃左右(传统的催化剂需要270℃以上),这大大降低了反应能耗。从熔融温度、结晶温度、拉伸断裂强度以及断裂伸长率等性能测试结果来看,采用自制复合催化剂合成的PBAT的结晶温度为84.75℃,拉伸断裂强度为26.2 MPa,断裂伸长率为870%,性能得到了更好的提升。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二醇-co-聚己二酸丁二酯;直接酯化;复合催化剂;共聚酯

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0046-05

Synthesis and properties characterization of degradable co-polyester PBAT using complex catalyst

LI Xinle^{1,2,3}, WEI Hongyuan^{1,2}, WANG Hanlin³, XIAO Yue³, LIU Hengzhi³, MENG Fanmao³

[1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Tianda United Engineering Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China; 3. PetroChina (Shanghai) Advanced Materials Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200100, China]

Abstract : A complex catalyst was prepared through the reaction of tetrabutyl orthotitanate, ethyl orthosilicate and triethylphosphate, and the polybutylene terephthalate-co-polybutylene adipate (PBAT) copolyester was synthesized with the complex catalyst by direct esterification using 1, 4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid as raw materials. The effects of esterification ratio and polycondensation time on the intrinsic viscosity of the copolyester were investigated, focusing on the activity of the prepared complex catalyst in comparison with that of conventional polyester catalysts. The structure of the copolyester was characterized by nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the intrinsic viscosity of PBAT increases from 0.95 dL/g to 1.25 dL/g when the esterification ratio increases from 80% to 95%. The intrinsic viscosity of PBAT first increases and then decreases with the increase of the polycondensation time, and the intrinsic viscosity of PBAT reaches the maximum of 1.25 dL/g when the polycondensation time is 65 min. When the mass fraction of the prepared complex catalyst is 0.025%, the intrinsic viscosity of PBAT can reach more than 1.1 dL/g, and the required polycondensation temperature only is about 240℃ (the required temperature for the traditional catalyst is more than 270℃), which greatly reduces the reaction energy consumption. From the performances test results of melting temperature, crystallization temperature, tensile breaking strength and elongation at break, the PBAT synthesized by the complex catalyst has a crystallization temperature of 84.75℃, a tensile breaking strength of 26.2 MPa, and an elongation at break of 870%, which show a better performance improvement.

Keywords : polybutylene terephthalate-co-polybutylene adipate ; direct esterification ; complex catalyst ; copolyester

通信作者: 李新乐, 博士, 高级工程师, 主要从事聚烯烃催化剂及聚酯催化剂研究

收稿日期: 2023-12-02

引用格式: 李新乐, 卫宏远, 王瀚霖, 等. 复合催化剂合成可降解共聚酯PBAT及性能表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 46-50.

LI Xinle, WEI Hongyuan, WANG Hanlin, et al. Synthesis and properties characterization of degradable co-polyester PBAT using complex catalyst[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 46-50.

塑料制品成为了人类日常生产生活不可或缺的产品,但是当其废弃时会因不可降解性造成很多环境环保问题^[1-2],如何有效地降低或者消除白色污染也已成为了人类的重要命题。因此,开发具有可降解性的塑料迫在眉睫^[3-5]。

将己二酸丁二酯(BA)和对苯二甲酸丁二酯(BT)进行共聚反应得到聚对苯二甲酸丁二醇-co-聚己二酸丁二酯(PBAT),其不仅拥有较好的延展性,还具备较好的耐冲击性和耐热性^[6-8]。不少学者对PBAT的合成,以及催化剂种类和含量、添加剂等因素进行了研究^[9]。Su^[10]利用钛酸四丁酯(TBOT)作为PBAT和聚乳酸(PLA)酯交换反应的催化剂,结果显示,当加入质量分数0.002% TBOT后,PBAT/PLA的横向和纵向断裂伸长率分别增加了85%和93%。Ding等^[11]合成了不同链长的PLA-聚乙二醇-PLA(PLA-PEG-PLA)三嵌段共聚物并将其作为增容剂加入到PLA/PBAT中,当共聚物中乙二醇/乳酸链段比为2.1时,三嵌段共聚物对PLA/PBAT共混物表现出良好的增容效率。与增容剂配合使用的共混物的断裂伸长率高达173.4%,是原始共混物的8倍。Kim等^[12]通过原位缩聚法成功地制备了水溶液中高分散纳米微晶纤维素(CNCs)增强的PBAT纳米复合材料。实验结果显示,质量分数为0.05% CNCs的纳米复合材料具有最高的拉伸强度(71 MPa)和断裂伸长率(1 018%)。

目前,用于合成PBAT的催化剂主要有锆、铈和钛等3种类型催化剂,全世界90%的聚酯生产装置使用的是铈系催化剂,其优点是副反应少、价格便宜,缺点是活性较低、重金属催化剂对环境造成污染^[13]。锆系催化剂具有良好的性能,产生的副反应较少,但是资源少,价格昂贵^[14]。钛系催化剂是研究最多的一类催化剂,早期使用的是钛的无机盐(如氟钛酸钾、草酸钛钾等),制得的聚酯产品存在稳定性差、色相泛黄浑浊等问题,应用受到限制^[15-16]。直接使用TBOT催化剂会使制备的聚酯产品质量恶化,端羧基含量升高,主要是因为酯化产生的水易与TBOT发生水解反应,影响催化效率,因此在加入TBOT之前应尽可能排除体系中的水^[17]。为了保持催化剂活性和聚酯产品性能的最佳平衡,研究者目前一直在进行新型催化剂及复合型催化剂的开发,用于共聚酯合成等方面的研究。

鉴于目前催化剂得到的PBAT制品存在颜色泛

黄、端羧基含量高等问题,需要开发温度耐受能力强、催化活性更高的复合催化剂,笔者通过加入磷酸三乙酯提高了TBOT在高温下的耐氧化能力,同时,将正硅酸乙酯与TBOT复配,以提升催化剂的活性,从而制备了一种复合催化剂。然后,以对苯二甲酸(PTA),1,6-己二酸(AA)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,使用自制复合催化剂合成了可降解共聚酯PBAT,用核磁共振、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)仪、凝胶渗透色谱(GPC)等对其结构和性能进行了表征,结果表明新制备复合催化剂具备更高的催化活性,可以降低缩聚温度,得到的产品具有更好的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AA、氘代氯仿(CDCl_3)、苯酚、BDO、正硅酸乙酯、磷酸三乙酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PTA:纯度 $\geq 99\%$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

TBOT:纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

四氯乙烷:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PBAT:C1200,巴斯夫(中国)有限公司;

PBAT:NC801,金发科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

聚酯反应釜:500 mL,迈瑞尔实验设备(上海)有限公司;

真空泵:iXH 610,英国Edwards公司;

FTIR仪:Avatar 370,美国Nicolet公司;

核磁共振仪:Avance III 400M,德国Bruker公司;

DSC仪:Q20,美国TA公司;

拉力试验机:Z010 TH,德国Allround-Line Table-Top Machine公司;

紫外分光光度计:SPecord @S 600,德国耶拿分析仪器有限公司;

聚合物材料全自动特性黏度分析仪:IVA,西班牙Polymer Char公司。

1.3 PBAT的制备

新型复合催化剂的制备:在装有搅拌器、冷凝器及温度计的反应器中,加入34 g (0.1 mol) TBOT、

1.04 g (0.005 mol)正硅酸乙酯,溶于50 mL乙醇中,在130 °C下反应2 h,然后再加入0.182 g (0.001 mol)磷酸三乙酯在150 °C下继续反应5 h,得到液态复合催化剂。

采用直接酯化法制备PBAT,具体过程如下:首先将BDO,PTA以及自制复合催化剂按照一定的物质的量比加入到三口烧瓶中,采用盐浴锅加热使得反应温度保持在180~190 °C,反应2 h,整个反应过程需要在N₂环境下进行;接着加入AA,继续在该温度下反应2 h,直到无水蒸馏出来;最后在酯化体系中继续加入一定量的自制复合催化剂进行缩聚反应,此过程还是处于N₂保护下进行,真空度需小于100 Pa,240~245 °C下反应40~70 min。其中,PTA和AA的物质的量比为1:1、缩聚温度为240~245 °C、酯化温度为180~190 °C。具体合成路线如图1所示。

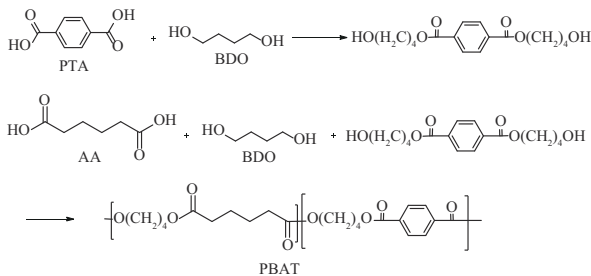


图1 基于直接酯化法的PBAT合成路线

Fig. 1 PBAT synthesis route based on direct esterification method

1.4 测试与表征

采用FTIR仪进行分析,采用全反射扫描模式,测试范围为400~4 000 cm⁻¹。

利用核磁共振仪测试样品的核磁共振氢谱(¹H NMR)和核磁共振碳谱(¹³C NMR)。

利用DSC仪对样品的熔融和结晶温度进行测试。测试样品的质量为5 mg,测试保护气体为氮气,测试温度速率为10 °C/min。

采用拉力试验机按GB/T 1040.1-2006测试样品力学性能,试验速度为10 mm/min。

利用紫外分光光度计直接测量样品的酯化度,测试过程遵循式(1)。

$$E = (M/M_T) \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为酯化度; M 为样品中酯的物质的量; M_T 为样品总酯酸物质的量。

采用聚合物材料全自动特性黏度分析仪完成特性黏度测试,自动进样器程序控温,保证每个样品准确的受热时间,用震动代替搅拌减少剪切降

解,氮气吹扫减少氧化降解,除称量固体样品外,剩余的步骤由仪器自动完成。

2 结果与讨论

2.1 酯化率对共聚反应的影响

试验发现,酯化程度会影响最终产品的特性黏度和产品的颜色,其影响结果见表1。由表1可看出,随着酯化率由80%增加至95%,PBAT的特性黏度从0.95 dL/g增加到1.25 dL/g,继续提高酯化率对特性黏度无明显效果。酯化程度对PBAT的特性黏度有很大的影响,酯化不完全会造成后续缩聚反应进行不完全,最终导致特性黏度值较小。当酯化率达到95%时,共聚酯特性黏度达到最大值。

表1 不同酯化率PBAT的特性黏度

Tab. 1 Intrinsic viscosities of PBAT with different esterification ratios

Esterification ratio/%	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
80	0.95
85	1.03
90	1.15
95	1.25
100	1.22

Note: $[\eta]$ is intrinsic viscosity; Mass fraction of complex catalyst is 0.025%.

2.2 缩聚时间对共聚反应的影响

表2是不同缩聚时间对PBAT特性黏度的影响结果。其中,(PTA+AA)与BD的物质的量比为1.0:1.2,PTA与AA的物质的量比为1:1。从表2可以看出,随着缩聚反应时间的增加,PBAT的特性黏度先增加后减小。当缩聚时间为65 min时,PBAT的特性黏度达到最大为1.25 dL/g。而缩聚时间仅为50 min时,PBAT的特性黏度为1.02 dL/g。这表明缩聚时间对于产物黏度的影响较大,反应时间较短会使整体缩聚反应不完全,导致产物黏度较低;反应时间较长会使产物热降解,也会导致产物黏度下降。综合实验可知,缩聚反应时间为65 min时,缩聚产物的黏度最佳。

表2 不同缩聚时间PBAT的特性黏度

Tab. 2 Intrinsic viscosities of PBAT with different polycondensation times

Polycondensation time/min	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
50	1.02
55	1.10
60	1.20
65	1.25
70	1.18

Note: $[\eta]$ is intrinsic viscosity; Mass fraction of complex catalyst is 0.025%.

2.3 复合催化剂与传统催化剂活性对比

表3为自制复合催化剂与传统催化剂的活性对比。由表3可看出,相对于传统聚酯催化剂TBOT及 Sb_2O_3 ,自制的复合催化剂具有更好的活性,催化剂用量更少。实验发现,催化剂的活性与加入方式没有明显关系,这对于实际工业生产是非常有利的。从表3可以看出,只需要加入质量分数为0.025%的复合催化剂就可以使整个缩聚反应的温度有所下降(240~250 $^{\circ}\text{C}$),这不仅可以极大减少了副产品四氢呋喃的生成和最终产品的氧化变色,还可以降低能耗。

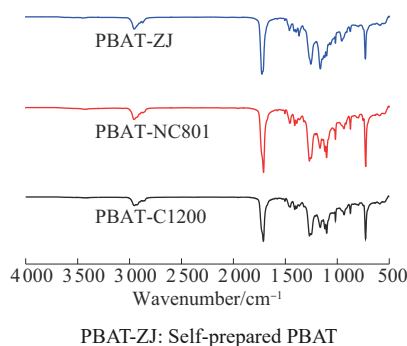
表3 不同类型催化剂活性对比

Type of catalyst	Mass fraction of catalyst/%	Esterification temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Polycondensation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
TBOT	0.040	180~190	270~280	1.1~1.2
Sb_2O_3	0.035	180~190	275~285	1.1~1.2
CatA	0.025	180~190	240~250	1.1~1.3

Note: Molar ratio of PTA and AA is 1:1; CatA is complex catalyst; $[\eta]$ is intrinsic viscosity.

2.4 PBAT的FTIR分析

图2是自制PBAT与其他两种商用PBAT的FTIR谱图。从图2可以看出自制PBAT的峰和商用PBAT的峰都相近,即峰均出现在同样的位置。 1710 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 羰基收缩振动峰, $1310\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 和 $1150\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的伸缩振动产生的峰,且均为强峰,这说明PBAT含有苯环结构。 750 cm^{-1} 附近的一个强峰是由于苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动所造成的, $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由于 $\text{C}-\text{H}$ 亚甲基的对称和不对称伸缩振动产生的。



PBAT-ZJ: Self-prepared PBAT

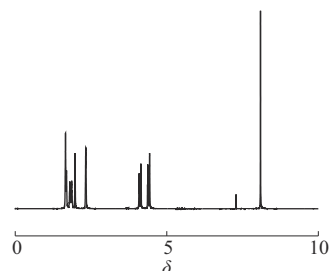
图2 不同PBAT的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of different PBAT

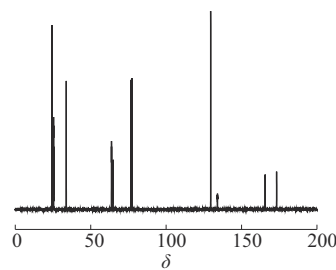
2.5 PBAT的核磁共振分析

图3是自制PBAT的核磁共振表征结果。其中,

图3a是PBAT的 ^1H NMR谱图。从图3a可以看出,化学位移 $\delta=8.067$ 的峰对应的是苯环上的氢; $\delta=7.26$ 的峰对应溶剂 CDCl_3 ; $\delta=4.054\sim 4.408$ 出现的峰对应的是BDO与氧原子相连的两个亚甲基上的氢原子质子峰; $\delta=2.306$ 出现的峰代表的是AA两端的质子峰; $\delta=1.634\sim 1.948$ 出现的峰对应的是BDO中间两个亚甲基上的质子峰; $\delta=4.054\sim 4.408$, $\delta=2.306$, $\delta=1.634\sim 1.948$ 的3个峰均对应的是亚甲基氢的峰,虽然都是亚甲基峰,但是由于其周围电子云密度不同,造成其化学位移不同; $\delta=4.107$ 和 $\delta=4.453$ 分别为两端不同均聚链段中的丁二醇上亚甲基的氢。



(a) ^1H NMR



(b) ^{13}C NMR

图3 自制PBAT的核磁共振谱图

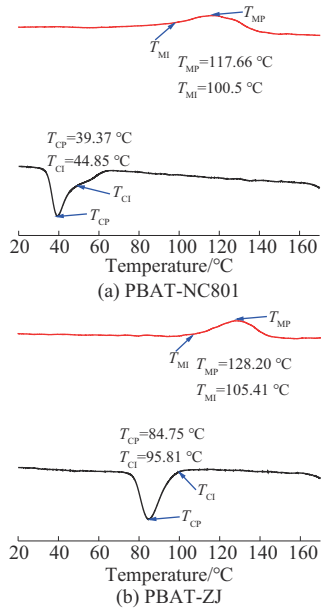
Fig. 3 Nuclear magnetic resonance spectra of self-prepared PBAT

图3b为PBAT的 ^{13}C NMR谱图。从图3b看到,溶剂 CDCl_3 中的碳质子峰在 $\delta=77$ 处;丁二醇中2个碳由于氧原子电负性的原因处于不同的位置,分别为 $\delta=64.8$ 和 $\delta=25.4$;BA单元中己二酸上羰基碳的峰位置为 $\delta=173.2$;BA单元中己二酸上两个碳质子峰位置分别为 $\delta=33.8$ 和 $\delta=24.8$,这同样是由于氧原子电负性的原因; $\delta=165.6$ 为BT单元中与苯相连的羰基的碳峰; $\delta=134.0$ 和 $\delta=129.6$ 处的峰为BT单元中苯环上4个碳的质子峰。

2.6 PBAT的DSC分析

图4是自制PBAT与PBAT-NC801的DSC表征结果。从图4可以看出,两种PBAT对应的曲线都只有一个明显的吸热峰,该吸热峰是共聚物的熔融峰。PBAT-NC801的熔融温度和结晶温度分别是 $117.66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $39.37\text{ }^{\circ}\text{C}$,而自制PBAT的熔融温度和结

晶温度分别为 128.2 °C 和 84.75 °C。在相同比例的 PTA 前提下,自制 PBAT 熔融温度升高幅度较小,而结晶温度升高明显。



T_{MI} : Initial melting temperature; T_{MP} : Peak melting temperature;
 T_{CI} : Initial crystallization temperature; T_{CP} : Peak crystallization temperature; PBAT-ZJ: Self-prepared PBAT

图 4 不同 PBAT 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of different PBAT

2.7 PBAT 的拉伸性能分析

表 4 是自制 PBAT 与其他两种商用 PBAT 的拉伸性能对比情况。3 种 PBAT 中 PTA 与 AA 单体的物质的量比都是 1:1。从表 4 可以看出,自制的 PBAT 具有相对更高的拉伸断裂强度和断裂伸长率,分别为 26.2 MPa 和 870%。相比于 PBAT-C1200 和 PBAT-NC801,自制 PBAT 的拉伸断裂强度分别增加了 6.9% 和 10.1%,断裂伸长率分别增加了 11.5% 和 14.5%。

表 4 不同 PBAT 的拉伸性能对比

Tab. 4 Comparison of different PBAT tensile properties

Co-polyester	Tensile breaking strength/MPa	Elongation at break/%
PBAT-C1200	24.5	780
PBAT-NC801	23.8	760
PBAT-ZJ	26.2	870

Note: PBAT-ZJ is self-prepared PBAT.

3 结论

以 AA,PTA 和 BDO 为合成原料,自制复合催化剂为反应催化剂,采用直接酯化法制备得到 PBAT,主要结论如下。

(1)相对于钛系和锆系催化剂,自制复合催化剂

具有更好的催化活性,使 PBAT 聚合过程的缩聚温度更低,更好地减少副产物的生成。

(2)酯化程度和缩聚时间对 PBAT 共聚酯的特性黏度有较大的影响,当酯化率达到 95%、缩聚时间达到 65 min 时,共聚酯具有最佳的特性黏度值,为 1.25 dL/g。

(3) FTIR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 测试确定了 PBAT 的结构和组成,DSC 发现所制备 PBAT 相对于 PBAT-NC801 具有更高的熔点和结晶温度。

(4)与 PBAT-C1200 和 PBAT-NC801 相比,自制 PBAT 具有更高的拉伸断裂强度和断裂伸长率。

参考文献

- [1] 刘佳祺. PBAT 改性技术及其发展现状[J]. 炼油与化工, 2023, 34(5):13–17.
LIU Jiaqi. PBAT modification technology and its development status[J]. Refining and Chemical Industry, 2023, 34(5):13–17.
- [2] JANG Y, KIM M, KIM Y, et al. Enhancing biodegradation of PBAT through bio-stimulation using *Pseudozyma jejuensis* for effective plastic waste reduction[J]. Chemosphere, 2023, 340. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139867.
- [3] LI Ning, LIU Hengxin, CHENG Zhanjun, et al. Conversion of plastic waste into fuels: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127460.
- [4] TU Zhu, LU Ying, SANG Lin, et al. Kilogram-scale preparation of poly(ethylene oxalate) toward marine-degradable plastics[J]. Macromolecules, 2023, 56(8):3 149–3 159.
- [5] TU Zhu, LU Ying, ZHANG Yu, et al. Development of poly(n-alkylene oxalate)s toward a new kind of seawater degradable plastics[J]. Materials Today Sustainability, 2023, 22. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100378.
- [6] YANG Boxiang, XIA Ying, ZHOU Huimin, et al. Thermal and crystalline properties of biodegradable PCL/PBAT shape memory blends[J]. Iranian Polymer Journal, 2023, 32:791–800.
- [7] 王美珍,张玉,孟兵,等. PBAT 的加工性能与降解性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5):68–74.
WANG Meizhen, ZHANG Yu, MENG Bing, et al. Processing and degradation properties of PBAT[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):68–74.
- [8] LYU Yang, CHEN Yanlu, LIN Zhengwei, et al. Manipulating phase structure of biodegradable PLA/PBAT system: Effects on dynamic rheological responses and 3D printing[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108399.
- [9] AVERSA C, BARLETTA M, CAPIELLO G, et al. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly(lactic acid) PLA blends: A state-of-art review[J]. European Polymer Journal, 2022, 173. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111304.

(下转第 56 页)