

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.004

# 耐水解钛系催化剂在生物可降解共聚酯 PBAT 中的应用

况军, 李应成, 周文乐, 熊金根

[中石化(上海)石油化工有限公司, 上海 201208]

**摘要:** 通过与钛酸四丁酯(TBT)对比,详细考察了耐水解钛系催化剂(HRTiC)的耐水解性能、催化活性以及对所得聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)性能的影响。水解试验表明 HRTiC 具有良好的耐水解性能,能够稳定分散在常温及高温水/丁二醇溶液中;聚合实验显示该催化剂酯化活性在催化剂用量为 100  $\mu\text{g/g}$  及以上时与 TBT 相当或略高,缩聚活性在催化剂用量为 80~120  $\mu\text{g/g}$  的范围内,均显著高于 TBT 催化剂;进一步配合磷酸酯稳定剂,所制得 PBAT 特性黏度高于且颜色优于 TBT 制备的 PBAT 样品,显示出 HRTiC 优异的催化性能。进一步通过气相色谱、核磁共振及差示扫描量热等考察了 HRTiC 对缩聚液组成、PBAT 结构以及基础性能的影响。结果显示,HRTiC 所得缩聚液组成与 TBT 所得缩聚液组成一致,但杂质含量更低,这将有利于 1,4-丁二醇的回用;所得 PBAT 结构与 TBT 所得 PBAT 结构一致,均为无规共聚物,但己二酸含量略高、己二酸酯单元序列长度也略长;在性能方面,HRTiC 所得 PBAT 结晶温度略低,熔点及热分解温度则相当;拉伸强度和断裂伸长率分别为 21.3 MPa 和 993%,优于 TBT 所制 PBAT,显示出该催化剂良好的应用性能。

**关键词:** 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯;催化剂;耐水解;聚合活性;聚酯性能

**中图分类号:** TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0026-09

## Application of hydrolysis-resistant titanium catalysts in biodegradable copolyester PBAT

KUANG Jun, LI Yingcheng, ZHOU Wenle, XIONG Jingen

(Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

**Abstract:** The hydrolysis resistance, catalytic activity, and impact on the performance of the obtained poly(butylene adipate terephthalate)(PBAT) were thoroughly examined by comparing the homemade hydrolysis resistant titanium catalyst (HRTiC) with tetrabutyl titanate (TBT). The hydrolysis test reveal that HRTiC exhibits excellent hydrolysis resistance and can be stably dispersed in water/butanediol solutions at room and high temperatures. The polymerization experiment reveal that the catalyst's esterification activity is equal to or slightly higher than that of TBT when the catalyst dosage is 100  $\mu\text{g/g}$  or higher. Additionally, the condensation activity is significantly greater than that of TBT catalyst within the catalyst dosage range of 80-120  $\mu\text{g/g}$ . By combining with phosphate stabilizers, PBAT samples with higher intrinsic viscosity and better color than those prepared by TBT can be obtained, demonstrating the excellent catalytic performance of HRTiC. Further investigation was conducted on the effects of HRTiC on the composition of the condensation solution, PBAT structure, and basic properties by using gas chromatography, nuclear magnetic resonance, differential scanning calorimetry, etc. The results indicate that the composition of the condensation solution obtained through HRTiC is similar to that obtained through TBT. However, the impurity content is lower, which would be beneficial for the reuse of 1,4-butanediol. The resulting PBAT structure is consistent with PBAT structure obtained from TBT, both of which are random copolymers. However, the content of adipic acid is slightly higher and the length of adipic acid ester unit sequence is also slightly longer. In terms of performance, the melt crystallization temperature of PBAT obtained from HRTiC is slightly lower, while the melting point and thermal decomposition temperature are comparable. The tensile strength and elongation at break are 21.3 MPa and 993%, respectively, which are better than the PBAT prepared by TBT, demonstrating the excellent application performance of the catalyst.

**Keywords:** poly(butylene adipate terephthalate); catalyst; hydrolysis resistance; catalytic performance; polyester property

通信作者: 况军, 博士, 副研究员, 主要从事聚酯及催化剂研究

收稿日期: 2024-08-28

引用格式: 况军, 李应成, 周文乐, 等. 耐水解钛系催化剂在生物可降解共聚酯 PBAT 中的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11):26-34.

KUANG Jun, LI Yingcheng, ZHOU Wenle, et al. Application of hydrolysis-resistant titanium catalysts in biodegradable copolyester PBAT [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11):26-34.

塑料制品的出现极大地改善了人类生活,但同时大量废弃物也威胁着环境和人们的健康。据估算,到2050年全球累计将产生120亿吨塑料垃圾<sup>[1]</sup>。然而现阶段塑料垃圾的处理方式主要是焚烧和填埋,造成严重的空气、土壤和水体污染;同时散落的塑料垃圾包括微塑料被动物误食,造成死亡,以及通过食物链损害人类生命健康。因此面对日益严峻的塑料废弃物污染,各国政府和国际组织纷纷出台了相应的法律法规,如我国2020年出台了“禁塑令”,明确禁止、限制不可降解塑料袋、一次性餐具等的使用等<sup>[2]</sup>。

生物可降解塑料作为可从源头解决塑料废弃物污染的高分子材料,受到了各个国家和地区的重视。目前市场上主流的生物可降解塑料有聚乳酸、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)和聚丁二酸丁二酯(PBS)等<sup>[3]</sup>。其中PBAT兼具聚己二酸丁二酯(PBA)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的特性,既有较好的延展性和断裂伸长率,也有较好的耐热性和抗冲击性能,同时能够被微生物降解为水和二氧化碳,因此是目前生物降解塑料研究中最活跃且市场应用最好的降解材料之一。

当前PBAT的合成方法主要有三种方法<sup>[4]</sup>:第一种是共酯化即将对苯二甲酸(PTA),己二酸(AA)以及1,4-丁二醇(BDO)作为原料,一次性加入聚合釜中,在催化剂作用下,经直接酯化、预缩聚以及终缩聚反应得到;第二种是分酯化工艺,将PTA与BDO,以及AA与BDO分别进行酯化,后一同加入缩聚釜中进行缩聚;第三种是串联酯化,先将PTA和BDO进行酯化制得芳香链段,后加入AA和BDO进行酯化,最后进入缩聚釜进行缩聚。上述方法各有利弊,如共酯化法的优势是工艺流程操作简单、适用设备少、投入低。分酯化和串联酯化可以针对原料的不同,设定更为合适的条件,从而更适合PBAT的合成,但需要两个酯化釜,设备投入更高。目前我国PBAT的生产一般采用共酯化和分酯化工艺,其中以分酯化较为主流,串联酯化方法少见使用<sup>[5]</sup>。在上述合成工艺中,无论采用哪种方式,其使用的催化剂均主要是钛酸酯类化合物如钛酸四丁酯(TBT),但该催化剂在应用过程中会与酯化生成的水发生反应,生成固体氧化物沉淀,不仅导致催化效率下降,同时也会造成反应器内的结垢,影响传热及产品质量,因此需要开发具有良好耐水解性催

化剂,从而满足PBAT生产的更高需求。

针对传统TBT催化剂在应用中存在的水解问题,笔者采用柠檬酸对其进行耐水解处理,同时加入乙酸镁催化助剂,获得了具有良好催化性能的耐水解钛系催化剂HRTiC。该催化剂用于PBAT的制备时显示出较高的催化活性,同时所得PBAT样品具有良好的色相以及力学性能等。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

AA:工业级,山东海力化工有限公司;

PTA:工业级,中国石化扬子石油化工有限公司;

BDO, TBT, 柠檬酸、乙酸镁、磷酸酯、苯酚、四氯乙烷、氘代氯仿:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 主要设备与仪器

聚酯反应釜:2.5 L,扬州普立特科技发展有限公司;

气相色谱仪:7890B,德国安捷伦科技有限公司;

乌氏黏度计:PVS2,德国Lauda公司;

色差仪:Color-view 2,德国BYK Gardner公司;

核磁共振仪:JNM-ECZ 500 MHz NMR,日本电子公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Discovery,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TGA2,瑞士梅特勒-托利多公司;

微量注射成型仪:HAAKE MiniJet II,德国Thermal Fisher公司;

万能试验机:3344,英国Instron公司;

凝胶渗透色谱仪(GPC):PL50,德国Agilent公司。

### 1.3 HRTiC的制备

耐水解钛系催化剂HRTiC是由TBT、柠檬酸及乙酸镁制备而成,在装有搅拌器、冷凝器以及温度计的反应器中加入一定量的TBT,后将柠檬酸/BDO溶液滴入,待滴入完成后并搅拌一定时间,加入一定量乙酸镁,升高温度至90~100℃,反应3~4 h,获得透明溶液。进一步采用BDO溶液进行稀释,获得钛质量浓度(以钛元素计)为3.0%的催化剂溶液<sup>[6-7]</sup>。

#### 1.4 PBAT 聚合

采用共酯化的方式进行PBAT的制备。在2.5 L反应釜中进行,将一定量的PTA,AA,BDO及催化剂混合配成浆料(BDO过量),在温度为180~225 °C、常压下进行酯化150 min并收集酯化流出液。酯化结束后,加入一定量的磷酸酯(稳定剂),搅拌10 min后,抽真空减压进行预缩聚时间为60 min,后进一步抽真空减压至体系压力低于130 Pa,同时逐步将温度升至245 °C,进行终缩聚,并收集缩聚流出液(缩聚液),反应120 min后或熔体达到特定温度时停止反应,将得到的PBAT熔体进行冷却、切粒。

采用上述同样的工艺条件进行TBT的催化聚合实验。

#### 1.5 测试分析

**特性黏度( $\eta$ )测试:**按照GB/T 14190-2017,使用苯酚/四氯乙烷(1:1)溶剂在90 °C条件下将PBAT溶解,后在乌氏粘度计上测试 $\eta$ 。

**端羧基、色相测试:**按照GB/T32366-2015中的方法进行测试。

**酯化液中的四氢呋喃(THF)含量**通过顶空进样进行定量分析。

**分子量及分布测定:**以四氢呋喃(THF)为溶剂,聚苯乙烯为标准样进行测试。

**核磁共振分析:**以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂,测试酯化物及PBAT的核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )。

**DSC分析:**测试气氛为氮气,流量为50 mL/min,测试样品用量为5~10 mg。升降温速率:10 °C/min,温度范围:-60~200 °C;测试过程中先采用100 °C/min的速率升温后降温消除热历史。

**TG分析:**测试气氛为氮气,测试样品用量为5~10 mg,升降温速率:10 °C/min,温度范围,50~600 °C。

**缩聚液组成分析:**色谱柱为DB-35 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),载气为高纯氮气,流速1 mL/min,分流比为100:1。

**色度(L/a/b)测试:**参照GB/T 32366-2015进行测试,将PBAT切片在(80 $\pm$ 5) °C加热60 min,取出冷却后放入样品杯内,使样品堆积紧密,放于色差仪测量孔上,采用hunterlab色系,测试试样色度(L值、a值和b值),每转动约120°进行测试,共测3点取平均值。

**力学性能测试:**注塑条件为熔体温度170 °C,模

具温度50 °C,5A型样条,参照GB/T 1040.1-2018测试,拉伸速率为50 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂耐水解性能

通过考察催化剂在不同水含量BDO中的分散情况,评价HRTiC催化剂的耐水解性能<sup>[8]</sup>。将HRTiC及TBT,分别配制成Ti(以Ti元素计)质量分数为0.5%、水质量分数分别为0.5%、2%、5%、10%的BDO溶液,溶液状态如图1所示。在常温条件下,TBT与含有水的BDO混合均匀后均会出现絮状物或沉淀,即发生了明显的水解。高温处理后(90 °C/1 h),水解更为充分,原有黄色絮状物或颗粒,已变成白色絮状物或颗粒沉淀玻璃瓶底部,高水含量溶液水解更为显著,如图1a、图1b所示。相同条件下,HRTiC催化剂与不同水含量的BDO混合溶剂混合后仍呈现澄清透明状态,经高温处理后,HRTiC溶液仍为澄清透明,显示出良好的耐水解性能,如图1c、图1d所示。相比于TBT,HRTiC良好的耐水解性主要是由于螯合剂化合物对TBT中的烷氧基进行了取代生成了更为稳定的化合物<sup>[6-7]</sup>,从而避免了TBT被水的羟基逐步取代生成氢氧化物或水解过程中缩合形成胶状化合物这一过程<sup>[8-9]</sup>。

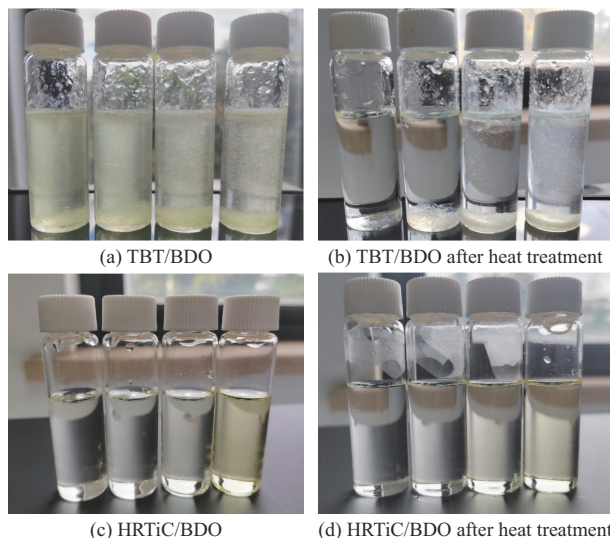


图1 TBT及HRTiC与不同含水量BDO的混合溶液热处理前后照片(a图~d图中自左向右水含量依次为0.5%、2.0%、5.0%、10.0%)

Fig. 1 Photos of mixed solutions of TBT, HRTiC and BDO with different water contents before and after heat treatment (water content from left to right in figure a to figure d is as follows: 0.5%, 2.0%, 5.0%, 10.0%)

### 2.2 催化剂的催化性能

#### 2.2.1 催化剂用量对酯化及缩聚过程的影响

酯化阶段通过记录不同时间点的出液量以及

酯化结束后酯化物的端羧基(—COOH)含量,考察了催化剂及其用量对催化酯化过程的影响,结果见图2及表1。

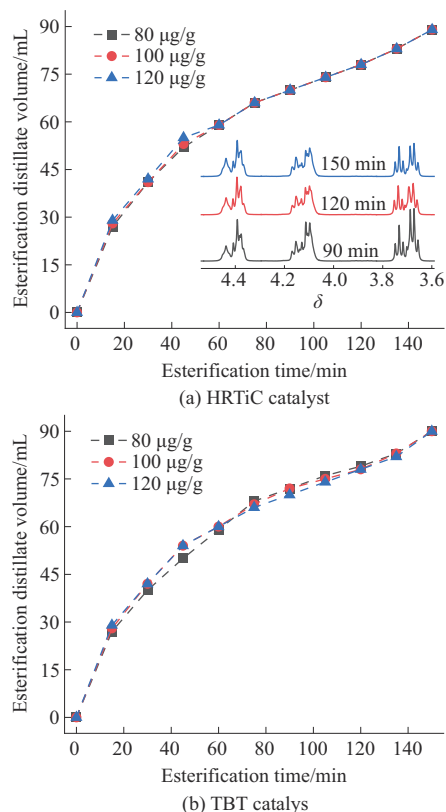


图2 不同催化剂用量时酯化溜出液体积与时间关系图[(a)中插图为100 μg/g 钛用量时,90,120,150 min时酯化物<sup>1</sup>H NMR谱图]

Fig. 2 Relationship between esterification distillate volume and time at different catalyst dosages [insert figure in (a) shows <sup>1</sup>H NMR spectra of esterification product at 90, 120, 150 min with a titanium dosage of 100 μg/g]

酯化过程中发生的反应主要为PTA与BDO的酯化反应、AA与BDO的酯化反应以及BDO的环化生成四氢呋喃(THF)副反应,如图3所示<sup>[10]</sup>。而催化剂的引入主要是通过配位机理提高反应速率,即在反应过程中,催化剂金属原子提供空轨道与羰基氧上的孤对电子进行配位,提高羰基碳的正电性,促进羟基对羰基的进攻,实现催化目的<sup>[11]</sup>。上述反应

无论是酯化反应还是副反应,都伴随着水等低沸点物质的生成,因此随着时间的进行,酯化溜出液逐渐增多(图2a)。此外,由于AA与PTA的酯化活性不同,AA能够在更低的温度下进行酯化反应,而PTA则需要在较高的温度下反应<sup>[4]</sup>。这一反应活性的不同,在不同时间段酯化物组成上也有所体现,如图2a插图所示。在插图中,化学位移 $\delta=3.6\sim 3.8$ 为与羟基相连的亚甲基的峰, $\delta=4.0\sim 4.2$ 为与己二酸酯基氧相连的亚甲基的峰, $\delta=4.3\sim 4.4$ 为与对苯二甲酸酯基氧相连的亚甲基峰<sup>[12-13]</sup>。对苯二甲酸酯化物与己二酸酯化物物质的量比( $\delta=4.3\sim 4.4$ 与 $\delta=4.0\sim 4.2$ 处的峰面积比值)从90 min的1:1.25逐步增加至150 min的1:1.07,说明酯化前期主要发生的是AA的酯化,而到后期随着酯化温度的增加,PTA的酯化度逐步提高。HRTiC催化剂用量的调整对酯化溜出液过程影响较小,仅在前期(20~60 min)时出液量随催化剂用量的增加有少许增加(图2a)。同时从表1可看出,催化剂用量的增加能少许提高正反应速率即酯化物端羧基略微降低且THF含量略微降低。进一步与TBT对比发现(见图2b和表1),在催化剂用量为80 μg/g, HRTiC所得酯化物端羧基略高于TBT,当用量为100 μg/g及以上时, HRTiC所得酯化物端羧基接近或低于TBT,说明HRTiC的酯化活性随着含量的增加而增加,当用量增加至100 μg/g及以上时与TBT酯化活性相当或略高。

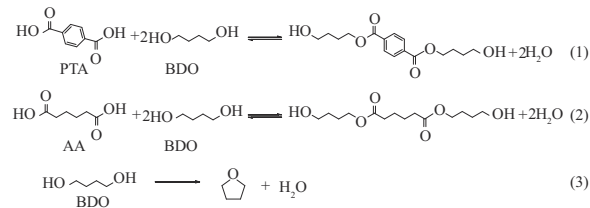


图3 PBAT酯化过程发生的主要反应方程式

[(1) PTA的酯化、(2) AA酯化及(3) BDO环化生成THF]

Fig. 3 Main reactions involved in PBAT esterification process

[(1) Esterification of PTA, (2) Esterification of AA,

(3) Cyclization of BDO to generate THF]

表1 催化剂用量对酯化过程及PBAT性能的影响

Tab. 1 Effect of catalyst dosage on esterification process and PBAT performances

Dosage of catalyst / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Esterification distillate volume/mL	THF content/g	—COOH content/( $\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$ )	$\eta$ /( $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	L/a/b	
HRTiC	80	89	20.5	51.2	1.611	50.2/24.2/21.1
	100	89	19.3	47.6	1.657	53.2/19.6/19.1
	120	89	19.2	46.5	1.373	60.8/21.3/20.6
TBT	80	90	20.6	47.8	1.196	61.2/28.1/39.0
	100	90	19.2	47.3	1.242	60.4/26.1/42.7
	120	90	18.7	47.4	1.282	63.8/25.0/41.7

缩聚过程中,己二酸酯化物以及对苯二甲酸酯化物通过酯交换反应,不断脱出和移除副产物BDO,最终得到聚合产物PBAT共聚酯反应式如图4所示<sup>[10]</sup>。

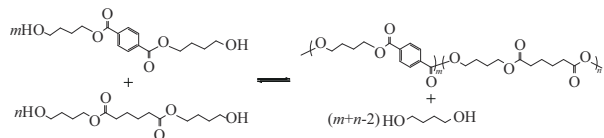


图4 PBAT缩聚反应方程式

Fig. 4 PBAT polycondensation reaction

在固定反应釜夹套温度(外温)的条件下,随着反应的放热,聚合物熔体的温度逐渐升高,且实验中发现聚合物的 $\eta$ 与熔体温度有较好的对应关系,因此可通过缩聚温度曲线考察催化剂活性,结果见图5及表1。相较于TBT,HRTiC显示出高的缩聚活性,聚合物熔体的温升以及 $\eta$ 显著高于TBT,如100  $\mu\text{g/g}$ 用量下,120 min缩聚时间时TBT所得熔体温度为251.3  $^{\circ}\text{C}$ , $\eta$ 为1.242 dL/g,而HRTiC所得熔体温度为256.7  $^{\circ}\text{C}$ , $\eta$ 为1.657 dL/g。在颜色方面,由于PBAT热稳定性较差,在高温聚合条件下,会发生聚合物链热降解以及AA链段的脱羧环化等副反

应<sup>[4,14]</sup>,因此上述聚合反应所得的PBAT颜色均较差,即L值偏低, $a,b$ 值偏高。此外,在HRTiC催化剂用量为120  $\mu\text{g/g}$ 时,缩聚后期熔体温度下降、同时所得共聚酯的 $\eta$ 仅为1.373 dL/g,较100  $\mu\text{g/g}$ 时降低0.284 dL/g,这可能是由于在高温条件下,过多的催化剂用量加速了热降解反应,导致分子链断裂。而在TBT中,由于缩聚活性相对较低,无剧烈温升出现,因此在高催化剂用量条件下,也未见熔体温度降低的现象。在上述酯化及缩聚实验中,耐水解催化剂显示出较高的催化聚合活性,可能是由于该催化剂具有良好的耐水解性,避免了TBT在聚合过程中存在的因水解导致活性降低的问题。

### 2.2.2 稳定剂用量对催化剂聚合活性的影响

在PBAT制备过程中,伴随着热降解及热氧降解等副反应,导致共聚酯的颜色较差,因此需要在聚合前或聚合过程中添加磷酸、亚磷酸或其酯化物等作为颜色稳定剂改善共聚酯的颜色,但这些磷化合物的加入通常也会降低聚合速率<sup>[10,15]</sup>,所以需要进一步考察稳定剂对催化剂聚合性能的影响。笔者选择聚酯中最为常用的磷酸酯作为稳定剂,通过酯化后添加的方式,在催化剂用量为100  $\mu\text{g/g}$ 的基础上考察了稳定剂用量对催化剂活性及共聚酯性能的影响,结果见图6及表2。对于HRTiC催化剂而言,随着磷酸酯用量的增加,聚合物熔体的温度及共聚酯的 $\eta$ 逐步下降,如相较于不添加磷酸酯的256.7  $^{\circ}\text{C}$ 、1.657 dL/g,70  $\mu\text{g/g}$ 的磷酸酯加入后,熔体终温(缩聚2 h温度)降至254.4  $^{\circ}\text{C}$ , $\eta$ 降低至1.631 dL/g,说明磷酸酯对HRTiC催化剂活性具有抑制作用,这可能是由于磷与HRTiC中的钛在高温下发生了配位反应,磷氧键占据了钛的空d轨道,从而降低催化剂活性<sup>[16-17]</sup>。此外,随着稳定剂的加入,HRTiC制备的共聚酯色相得到显著改善且磷酸酯含量越高,L值越高, $a,b$ 值越低,说明磷稳定剂对聚合过程中的副反应有显著的抑制作用,从 $\eta$ 与色相综合考虑,当前聚合条件下,磷酸酯用量为80  $\mu\text{g/g}$ 或90  $\mu\text{g/g}$ 较为合适。

与HRTiC催化剂不同的是,稳定剂用量对TBT聚合活性的影响呈现先上升后下降的趋势,见表1、表2及图6b。不添加磷稳定剂,100  $\mu\text{g/g}$  TBT所得共聚酯的 $\eta$ 为1.242 dL/g,添加70  $\mu\text{g/g}$ 稳定剂后共聚酯的 $\eta$ 提高至1.474 dL/g,而当稳定剂用量进一步

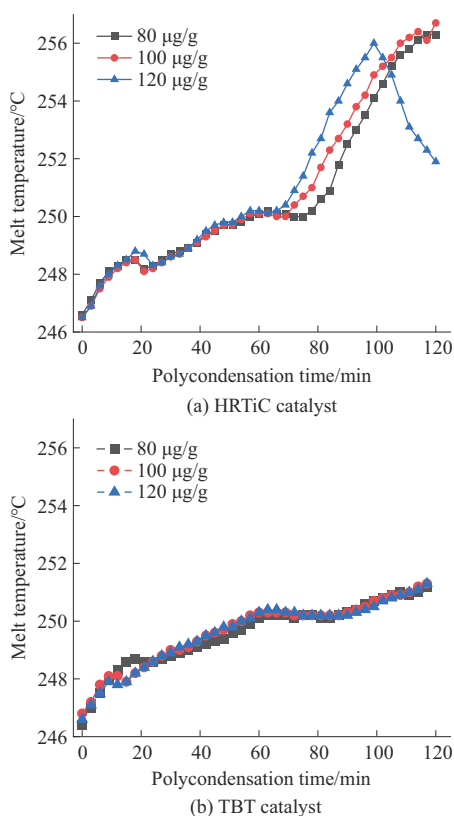


图5 缩聚阶段聚合物熔体温度随时间变化图

Fig. 5 Time dependence of polymer melt temperature during polycondensation stage

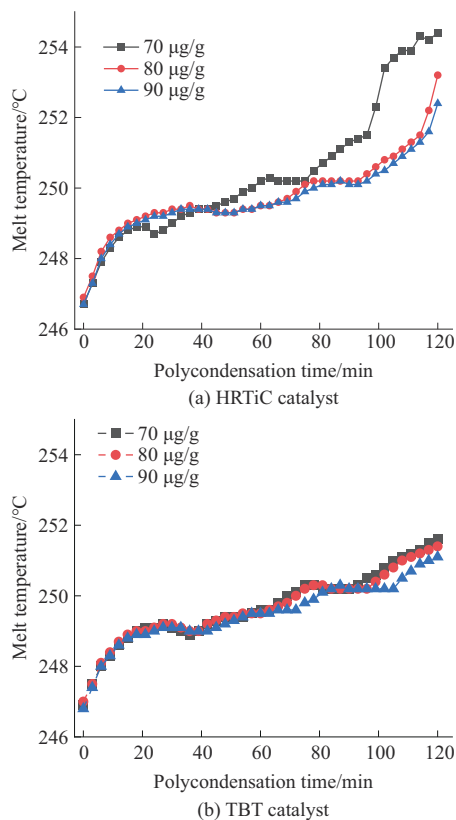


图6 缩聚阶段不同稳定剂用量下聚合物熔体随时间变化图

Fig. 6 Time dependence of polymer melt temperature under different stabilizer dosages during polycondensation stage

表2 稳定剂用量对聚合活性及PBAT性能的影响

Tab. 2 Effect of stabilizer dosage on polymerization activity and PBAT performance

Catalyst	Stabilizer dosage/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Melt temperature at 120 min/ $^{\circ}\text{C}$	$\eta/[\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}]$	$L/a/b$
HRTiC	70	254.4	1.631	81.8/1.3/6.9
	80	253.2	1.529	85.2/-0.3/5.1
	90	252.4	1.506	86.1/-0.7/4.9
TBT	70	251.6	1.474	82.9/2.0/6.3
	80	251.4	1.459	83.8/1.1/6.2
	90	251.1	1.435	84.9/-0.5/5.1

表3 HRTiC及TBT制备PBAT的性能

Tab. 3 Properties of PBAT prepared by HRTiC and TBT

Samples	Polycondensation time/min	$\eta/[\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}]$	Molecular weight			$L/a/b$	-COOH content/ [ $\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$ ]
			$M_w$	$M_n$	PDI		
PBAT-HRTiC	102	1.456	96 841	40 763	2.38	84.5/0.5/5.0	12.1
PBAT-TBT	120	1.459	99 221	41 076	2.42	83.8/1.1/6.2	12.4

Note:  $M_w$  is weight average molecular weight,  $M_n$  number average molecular weight.

### 2.3.1 缩聚液组成

在PBAT缩聚过程中,真空系统会抽出大量的缩聚液(主要成分是BDO),并在收集瓶中进行收集。工业生产中这些缩聚液经处理后会作为原料继续使用,因此需要考察催化剂对缩聚液组成的影响。图7及表4列出了两种催化剂所得缩聚液的组成及可能的结构。从中可看出,HRTiC-缩聚液与TBT-缩

增加至90  $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,共聚酯的 $\eta$ 又降低至1.435  $\text{dL}/\text{g}$ ,这种催化剂活性随稳定剂用量先升后降的现象,可能是由于磷酸酯的存在降低了反应体系中TBT的聚集,从而增加了TBT的催化活性位点<sup>[18]</sup>。而当进一步增加磷酸酯用量时,磷酸酯与钛的配位降低了催化剂活性,从而聚合熔体温度以及所得共聚酯的 $\eta$ 下降。此外与HRTiC催化剂一致的是,随着磷酸酯的加入,共聚酯色相得到逐步改善,如稳定剂用量为80  $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,色相 $L/a/b$ 为83.8/1.1/6.2,略差于相同催化剂及稳定剂用量下HRTiC所得PBAT。

### 2.3 催化剂对缩聚液及共聚酯性能的影响

在100  $\mu\text{g}/\text{g}$ 催化剂(钛)用量及80  $\mu\text{g}/\text{g}$ 稳定剂(磷)用量的基础上,通过控制缩聚时间,完成基于HRTiC及TBT催化剂的 $\eta$ 相当的PBAT的制备。表3列出了两种催化剂所得PBAT的部分基础性能。从表3可看出,相同 $\eta$ 下,PBAT-HRTiC样品分子量略低,可能是由于螯合剂引入了少量支化增加了共聚酯的 $\eta$ 。此外PBAT-HRTiC显示出更窄分子量分布以及更优的颜色,相较于PBAT-TBT,PDI低0.04, $L$ 值高0.7, $a$ 值低约0.6, $b$ 值低约1.2。在端羧基方面两种催化剂所得共聚酯基本一致。

聚液组成一致,仅在含量上有所不同,其中3.52 min处的四氢呋喃是由BDO环化脱水生成、5.78 min处对应反应釜清洗引入的乙二醇、8.26 min处对应由己二醇脱水、脱羧的环化产物、保留时间为12.42, 12.95, 13.35, 13.63, 14.08, 14.48 min处可能是由原料BDO所带来(原料气相色谱中也观察到上述保留时间峰,与PBAT聚合反应无关)、17.42 min处对应

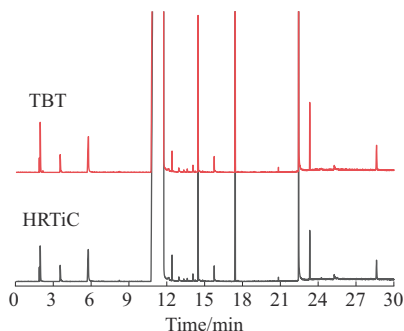


图7 两种催化剂制备PBAT时所得缩聚液气相色谱图

Fig. 7 Gas chromatograms of polycondensation distillate obtained during preparation of PBAT using two different catalysts

表4 两种缩聚液组成中可能的结构及含量

Tab. 4 Possible structures and contents in two kinds of polycondensation distillate

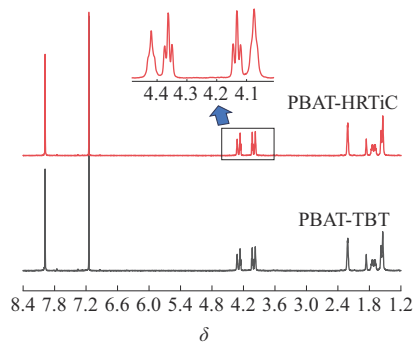
Retention time/min	Possible structure	Peak area percentage/%	
		TBT	HRTiC
1.97	<chem>H2O</chem>	0.325	0.220
3.52	<chem>C1CCOC1</chem>	0.132	0.115
5.78	<chem>OCCO</chem>	0.435	0.352
8.26	<chem>O=C1CCOC1</chem>	0.006	0.006
11.52	<chem>OCCCCO</chem>	92.536	93.520
12.42	<chem>CC(=O)OCCCC(=O)C</chem>	0.077	0.096
12.95	<chem>OCC1CCOC1</chem>	0.024	0.015
13.35	<chem>OCC1CCOC1</chem>	0.014	0.011
13.63	unknown	0.020	0.008
14.08	<chem>CCCC1CCOC1</chem>	0.034	0.029
14.48	<chem>CCCC(=O)OCCCC(=O)C</chem>	0.560	0.535
15.76	<chem>OCCCCOCCCC</chem>	0.096	0.081
17.42	<chem>O=C1CCOC1</chem>	3.651	3.292
20.86	unknown	0.018	0.017
22.63	<chem>OCC(=O)OCCCC(=O)O</chem>	1.478	1.279
23.34	phosphate	0.267	0.181
25.28	unknown	0.096	0.084
28.63	<chem>OCC(=O)OCCCC(=O)O</chem>	0.232	0.158
	total	100	100

AA与BDO的环状酯化物、22.63 min对应AA与BDO的单酯化物、28.63 min处则可能是由AA与BDO生成己二酸双4-羟基丁酯后分子内脱一分子水得到。上述杂质中3.52, 8.26, 17.42, 22.63, 28.63 min处的峰来源于PBAT制备过程中发生的反应。在这些峰中,相比于TBT-缩聚液,除环戊酮(8.26

min)含量相同外,HRTiC-缩聚液中其余峰处的杂质均显示出较低的含量,这可能是由于HRTiC具有更好的缩聚活性,使得聚合过程中分子链能够更快成长,从而降低AA与BDO低分子量物质的抽出。HRTiC催化剂所得缩聚液更高的BDO浓度以及更低的杂质含量在BDO回用中将会有一定的优势。

### 2.3.2 PBAT结构组成

图8是两种催化剂制得的PBAT的<sup>1</sup>H NMR图。在图8中, $\delta=8.08$ 处对应的是苯环上的氢、 $\delta=7.25$ 处是CDCl3溶剂峰、 $\delta=(4.5\sim 4.0)$ 的峰对应的是BDO中直接与氧相连的亚甲基峰(OCH2)、 $\delta=2.31$ 处对应的是与AA的羰基直接相连的亚甲基的氢(COCH2)、 $\delta=(2.0\sim 1.7)$ 处对应的是BDO中不与氧直接相连的亚甲基峰(OCH2CH2)、 $\delta=(1.7\sim 1.6)$ 为AA单元中不与羰基相连的亚甲基峰(COCH2CH2)。

图8 PBAT-HRTiC及PBAT-TBT的<sup>1</sup>H NMR谱图Fig. 8 <sup>1</sup>H NMR spectra of PBAT-HRTiC and PBAT-TBT

在谱图中, $\delta=8.08$ 处的峰面积与 $\delta=2.31$ 处峰面积可用于计算共聚酯中对苯二甲酸酯物质的量占比( $f_T$ )及己二酸酯的物质的量占比( $f_A$ )(总和为1)。此外,虽然BDO单元中两种亚甲基质子(OCH2, OCH2CH2)均会受连接基团不同而发生位移同时裂分成多重峰,但在PBAT序列分布的分析中,通常使用的是 $\delta=(4.5\sim 4.0)$ 范围内的信号,这是由于该信号区间无AA单元氢的信号干扰。其中, $\delta=4.42, 4.36, 4.13, 4.08$ 的三重峰分别对应的是PTA-BDO-PTA(TBT), PTA-BDO-AA(TBA), AA-BDO-PTA(ABT)及AA-BDO-PTA(ABA)序列片段的信号,因此可按式(1)-(4)计算相关序列的物质的量占比,其中A为峰面积,f为序列占比。

$$f_{TT} = \frac{A_{TBT}}{(A_{TBT} + A_{TBA} + A_{ABT} + A_{ABA})} \quad (1)$$

$$f_{TA} = \frac{A_{TBA}}{A_{TBT} + A_{TBA} + A_{ABT} + A_{ABA}} \quad (2)$$

$$f_{AT} = \frac{A_{ABT}}{A_{TBT} + A_{TBA} + A_{ABT} + A_{ABA}} \quad (3)$$

$$f_{AA} = \frac{A_{ABA}}{A_{TBT} + A_{TBA} + A_{ABT} + A_{ABA}} \quad (4)$$

进一步,可通过式(5)和式(6)计算AB序列(AA-BDO)旁出现对苯二甲酸酯单元的概率 $P_{AT}$ ,及己二酸酯单元的序列长度 $L_{nA}$ 。同样地,可通过式(7)~(8)得到TB序列(PTA-BDO)的 $P_{TA}$ 和对苯二甲酸酯单元的序列长度( $L_{nT}$ )。而共聚物的无规度( $r$ )可由 $P_{AT}$ 和 $P_{TA}$ 的加和计算,当 $r$ 为2, 1, <1 或0时分别表示交替分布、无规共聚物、嵌段趋势或均聚物的混合物<sup>[19]</sup>。

$$P_{AT} = \frac{f_{AT}}{f_A} \quad (5)$$

$$L_{nA} = \frac{1}{P_{AT}} \quad (6)$$

$$P_{TA} = \frac{f_{TA}}{f_T} \quad (7)$$

$$L_{nT} = \frac{1}{P_{TA}} \quad (8)$$

表5列出了两种PBAT样品的组成和序列分布。从表5可看出,PBAT-HRTiC样品中AA含量比PBAT-TBT中略高,可能是由于聚合过程中催化剂缩聚活性高,AA更多地聚合到主链中,从而真空抽出的略低(见表4结果)。也因此PBAT-HRTiC中己二酸酯单元的序列长度 $L_{nA}$ 略长、对苯二甲酸酯单元的序列长度 $L_{nT}$ 略短。两种聚酯的 $r$ 均接近于1,为无规共聚物。

表5 两种PBAT样品的组成和序列分布

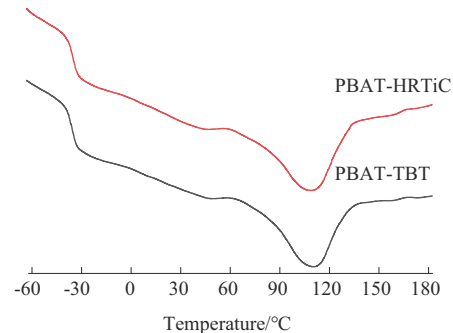
Tab. 5 Composition and sequence distribution of two PBAT samples

Samples	$f_A$	$f_T$	$f_{TT}$	$f_{TA}$	$f_{AT}$	$f_{AA}$	$P_{AT}$	$P_{TA}$	$L_{nA}$	$L_{nT}$	$r$
PBAT-HRTiC	0.563	0.437	0.195	0.248	0.245	0.312	0.435	0.567	2.299	1.764	1.002
PBAT-TBT	0.561	0.438	0.198	0.244	0.248	0.310	0.442	0.557	2.262	1.795	0.999

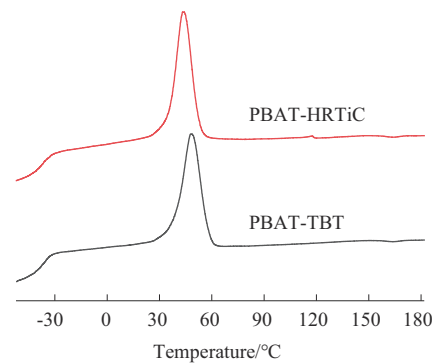
### 2.3.3 PBAT热性能

采用HRTiC与TBT为催化剂制得PBAT的DSC曲线如图9所示,其具体热性能数据列于表6。从图9和表6可看出,采用两种催化剂制得的共聚酯热性能相当,玻璃化转变温度( $T_g$ )及熔点( $T_m$ )均约为 $-37^\circ\text{C}$ 及 $110^\circ\text{C}$ 。在结晶性能方面,采用HRTiC制得PBAT的结晶温度( $T_c$ )略低,这可能是由于耐水解改性后有效降低了因催化剂水解而出现的颗粒物沉淀,从而降低了体系晶核数量,导致结晶温度降低。

进一步通过TG考察了PBAT-HRTiC及PBAT-TBT样品的热稳定性,结果见表6及图10,其中 $T_{\text{onset}}$ 为开始失重温度, $T_{\text{max}}$ 最大失重速率温度, $W_f$ 为 $600^\circ\text{C}$ 时残留质量。结果显示,两种催化剂制得PBAT具有相同的TG曲线以及基本一致的热性能参数,说明耐水解改性不会造成共聚酯热稳定性的降低。



(a) Heating



(b) Cooling

图9 PBAT-HRTiC及PBAT-TBT切片DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of PBAT-HRTiC and PBAT-TBT

表6 PBAT-HRTiC及PBAT-TBT的热性能参数

Tab. 6 Thermal properties of PBAT-HRTiC and PBAT-TBT

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$W_f/\%$
PBAT-HRTiC	-37.4	109.7	43.9	375.6	397.5	3.2
PBAT-TBT	-37.8	110.4	48.2	376.2	397.4	3.1

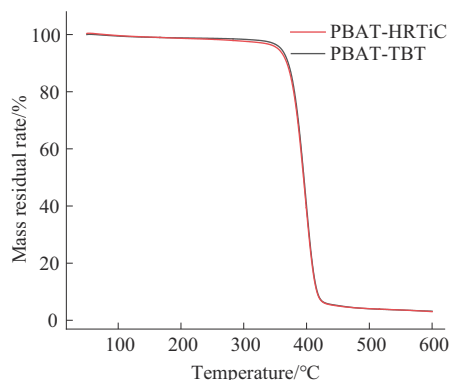


图10 PBAT-HRTiC及PBAT-TBT的TG曲线

Fig. 10 TG curves of PBAT-HRTiC and PBAT-TBT

### 2.3.4 PBAT力学性能

表7列出了PBAT-HRTiC和PBAT-TBT两个样品的主要力学性能数据,从表7看出,PBAT-HRTiC具有更优的力学性能,拉伸断裂强度和断裂延伸率分别为21.3 MPa和993%,均略高于PBAT-TBT的19.6 MPa和921%。

表7 PBAT-HRTiC及PBAT-TBT的力学性能

Tab. 7 Mechanical properties data of PBAT-HRTiC and PBAT-TBT

Samples	Tensile breaking strength/ MPa	Elongation at break/ %
PBAT-HRTiC	21.3±1.1	993±68
PBAT-TBT	19.6±0.8	921±108

## 3 结论

(1)制备的催化剂HRTiC具有良好的耐水解性,能够稳定分散在水含量为0.5%~10%的常温及高温BDO溶液中。

(2)HRTiC催化剂具有优异的催化性能,酯化活性在催化剂用量高于100 μg/g时与TBT相当或略高(酯化物端羧基相当或更低);缩聚活性则显著高于TBT。进一步通过配合磷稳定剂,相同条件下,与TBT相比,HRTiC可制得 $\eta$ 较高,且色相较优的PBAT,如100 μg/g催化剂用量、80 μg/g稳定剂用量条件下,HRTiC制得PBAT的 $\eta$ 为1.529 dL/g,色相L/a/b为85.2/-0.3/5.1,优于TBT的1.459 dL/g,83.8/1.1/6.2。

(3)HRTiC催化聚合所得缩聚液组成与TBT所得缩聚液组成一致,但杂质含量更低,将更有利于缩聚液的回用;核磁结果表明,两种催化剂得到的PBAT均为无规共聚物,但HRTiC得到的共聚酯中AA含量略高,且己二酸酯单元的序列长度 $L_{nA}$ 略长。HRTiC所得PBAT熔点及热分解温度与TBT制得共聚酯相当,但结晶温度略低;而拉伸断裂强度和断

裂伸长率分别为21.3 MPa和993%,高于TBT所制PBAT的19.6 MPa和921%。

### 参考文献

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7). DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- [2] 国家发展改革委生态环境部关于进一步加强塑料污染治理的意见[J]. 再生资源与循环经济, 2020, 13(2):1-2. Opinions of the ministry of ecology and environment of the national development and reform commission on further strengthening the control of plastic pollution[J]. Renewable Resources and Circular Economy, 2020, 13(2): 1-2.
- [3] 彭强,高挺,劳志超,等.可生物降解塑料研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(8):56-64. PENG Qiang, GAO Ting, LAO Zhichao, et al. Research progress on biodegradable plastics[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2024, 50(8):56-64.
- [4] 庞道双,潘小虎,李乃祥,等. PBAT合成工艺研究[J]. 合成技术及应用, 2019, 34(2):35-39. PANG Daoshuang, PAN Xiaohu, LI Naixiang, et al. Study on the synthetic process of PBAT[J]. Synthesis Technology and Application, 2019, 34(2):35-39.
- [5] 杨旭,张鑫,张玉森,等. PBAT生产技术与市场发展浅析[J]. 聚酯工业, 2023, 36(1):9-12. YANG Xu, ZHANG Xin, ZHANG Yusen, et al. Analysis of PBAT production technology and market development[J]. Polyester Industry 2023, 36(1):9-12.
- [6] 况军,周文乐,王睿,等.一种钛系催化剂及其制备与应用: CN116003764A[P].2023-04-25. KUANG Jun, ZHOU Wenle, WANG Rui, et al. A kind of titanium-based catalyst and preparation method and application there of: CN116003764A[P].2023-04-25.
- [7] 况军,周文乐,熊金根.一种高活性耐水解钛系催化剂及其制备方法与应用:CN117343306A[P].2024-01-05. KUANG Jun, ZHOU Wenle, XIONG Jingen. The present invention relates to a high-activity hydrolysis-resisting titanium series catalyst and its preparation method and application: CN117343306A [P].2024-01-05.
- [8] 张军,李仁海,李晶,等. PBT耐水解催化剂的催化活性及耐水解性能研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(5):31-34. ZHANG Jun, LI Renhai, LI Jing, et al. Study on hydrolysis resistance of PBT and catalytic activity of hydrolysis resistant catalysts [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2015, 38(5):31-34.
- [9] YOLDAS B E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(3):1 087-1 092.

(下转第44页)