

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201702009



NaX 分子筛负载 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 催化合成聚丁二酸丁二醇酯

崔春娜, 黄继涛, 颜桂扬

(宁德师范学院 化学系, 福建 宁德 352100)

摘要: 设计 NaX 分子筛负载低毒稀土氧化物和钛酸四丁酯为复合催化剂, 成功合成出聚丁二酸丁二醇酯 (PBS). 探讨熔融缩聚法、溶液-熔融结合法, 以及其反应条件对所合成的 PBS 相对分子质量的影响, 确定最佳合成条件为 220 °C, 缩聚 3 h, 可以合成出质均相对分子质量为 17.8 万的 PBS. 通过核磁、红外光谱, 凝胶渗透色谱和热分析仪对合成的 PBS 进行表征和测试. 结果表明: 目标产物确认为 PBS, 具有良好的热稳定性.

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 熔融缩聚; 溶液-熔融法; 氧化钕; 钛酸四丁酯; 分子筛

中图分类号: TQ 317.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2017)02-0180-04

NaX Molecular Sieve-Supported Ligand $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ Catalysts for Synthesis of Poly (Butylene Succinate)

CUI Chunna, HUANG Jitao, YAN Guiyang

(Department of Chemistry, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: Poly (butylene succinate) (PBS) was synthesized with a new catalyst of NaX molecular sieve-supported ligand $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ by polycondensation. The synthetic methods, including melt polycondensation and solution-melting method, as well as the reaction conditions were investigated on the PBS molecular weight. The weight-average molecular weight of PBS was about 178 000 under the synthesis conditions of 220 °C and 3 h condensation. The product was further characterized by ^1H NMR spectroscopy, infrared spectroscopy, gel permeation chromatograph and thermal analyzer. The results showed that the synthetic product was PBS with a good thermal stability.

Keywords: poly (butylene succinate); melt polycondensation; solution-melting method; neodymium oxide; tetrabutyl titanate; molecular sieve

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)^[1-4]是一种具有较高的熔点、良好的热性能、优异的加工性和完全可生物降解性的塑料. PBS 的合成方法^[5]主要有熔融缩聚法、溶液缩聚法及溶液与熔融缩聚相结合法. PBS 合成常见的催化剂有钛系催化剂^[6]、锡类催化剂^[7]及卤盐^[8]等. 这些催化剂有的存在毒性问题, 有的合成不出高相对分子质量的 PBS, 有的在实际工业生产过程中存在成功率不高、颜色发黄等问题. 高相对分子质量 PBS 的合成和环保型催化剂的研究是开发的关键. 日本 Showa Highpolymer 公司很早利用异氰酸酯类物质作为扩链剂合成商品 Bionelle^[9], 得到相对分子质量 5 万以上的 PBS, 并通过改进而达到商

收稿日期: 2016-10-14

通信作者: 崔春娜(1981-), 女, 讲师, 博士, 主要从事石墨烯制备的研究. E-mail: cui0527@aliyun.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21473096); 福建省科技厅引导性科技计划项目(2016Y0073); 福建省自然科学基金资助项目(2016J01740); 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JA15554); 宁德市科技局项目(20150253)

品化的要求. 但由于异氰酸聚酯类物质会造成产品残留毒性, 逐渐被市场淘汰. 孙杰等^[10]利用丁二酸和丁二醇为原材料, 采用 SnCl_2 为催化剂, 在 $140\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下持续 $12\sim 14\text{ h}$, 合成出 PBS 相对分子质量达 79 000. 本文采用 NaX 分子筛负载氧化钕(Nd_2O_3)做为主催化剂, 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)为助催化剂, 成功合成出高相对分子质量的 PBS.

1 实验部分

1.1 主要试剂

1,4-丁二醇、丁二酸、钛酸四丁酯、氯仿、氢氧化钠(阿拉丁试剂上海有限公司); 氧化钕和 NaX 分子筛(天津市光复精细化工研究所). 以上试剂均为分析纯.

1.2 PBS 的合成

1.2.1 熔融缩聚 将 1,4-丁二酸(0.1 mol), 1,4-丁二醇 (0.105 mol), NaX 分子筛负载氧化钕/钛酸丁酯($\text{NaX-Nd}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)($1.0\times 10^{-4}\text{ mol}$)加入到三口圆底烧瓶中, 通氮气保护, 充分搅拌, 快速升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 $1\sim 2\text{ h}$ 进行预聚. 然后, 撤去氮气保护, 控制真空度为 0.1 kPa , 将油浴温度迅速升至 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温反应 $2\sim 4\text{ h}$; 停止加热, 搅拌, 移出三口烧瓶, 趁热取出产品, 备用检测.

1.2.2 溶液-熔融结合法 将 1,4-丁二酸, 1,4-丁二醇, 同前面相同的催化剂, 以及 50 mL 甲苯加入三口圆底烧瓶中, 将球形冷凝管和分水器连接, 并安装在三口烧瓶上, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 $1\sim 2\text{ h}$; 然后打开分水器活塞, 将溶剂甲苯蒸出. 最后, 将油浴的温度迅速升至 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 将内压减少至 0.1 kPa , 恒温反应一定的时间, 停止加热, 搅拌, 移出三口烧瓶, 趁热取出产品, 备用检测.

1.3 分析与表征

1.3.1 相对分子质量的测定 用乌氏粘度计测 PBS 的粘度, 以氯仿为溶剂, 计算粘均相对分子质量, K 值为 $1.25\times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$; α 为 0.78. 采用 HT3-515GPC 仪(美国 Waters 公司)测试聚合物的相对分子质量(测试条件: 三氯甲烷为流动相, 溶液体积分数为 0.3% , 流出速度为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 标准样为聚苯乙烯).

1.3.2 聚合物的热学性能测试 SDT409PC 型同步热分析仪(德国耐驰公司), 对样品进行热质量(TG)分析和差示扫描量热(DSC)分析测试. 样品的质量均为 10 mg 左右, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, θ_d 是质量分数为 50% 时的样品热分解温度. DSC 测试是样品快速升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融 5 min 以消除热历史, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度降温至 $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 最后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温扫描至 $200\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.3 聚合物的结构分析 采用 NICOLET IS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司), 利用衰减全反射(ATR)法测试样品的红外吸收光谱. 采用 JEOLAL-500 型核磁共振谱仪(日本 JEOLAL 公司)测试样品的氢谱共振谱图(溶剂为 CDCl_3 , 以四甲基硅烷为内标).

2 实验结果与分析

2.1 合成条件对聚合反应的影响

反应温度(θ)和反应时间(t)对聚合反应的影响, 如图 1 所示. 图 1 中: M_r 为相对分子质量. 由图 1

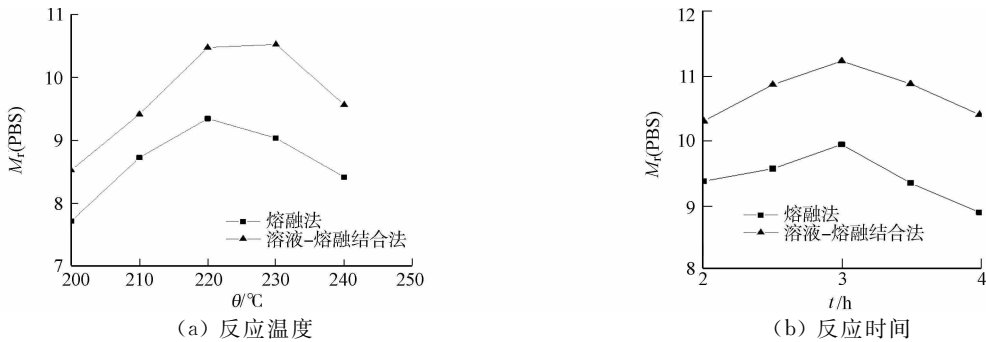


图 1 合成条件随 PBS 粘均相对分子质量变化

Fig. 1 Synthesis conditions varying with viscosity of PBS homogeneous molecules

(a)可知:随着反应温度的增加,PBS 的粘均相对分子质量增加,熔融法、溶液-熔融结合法在 220 ℃左右相对分子质量都达到最大;超过 230 ℃后,相对分子质量无明显增加,原因可能是温度高出现老化分解,使相对分子质量降低.由图 1(b)可知:缩聚反应时间 3 h 为最佳,时间过长,相对分子质量开始降低.溶液-熔融相结法得到的产品相对分子质量相对较高,可能因为这种方法在第一步的酯化预聚合反应时,受热更均匀,脱水更完全.对比两种方法,选取溶液-熔融相结合法,220 ℃,缩聚 3 h 为最佳反应条件.

2.2 催化剂对聚合反应的影响

选用不同催化剂,用溶液-熔融相结的方法合成 PBS,加料量为 0.1 mol,理论出水量为 3.6 mL,通过反应,副产物 H₂O 的体积(V)变化对比反应效果,关系如图 2 所示.由图 2 可知:单独使用 Nd₂O₃ 也是有催化效果的,前期的催化速度较快,2 h 后的催化效果开始减弱;而 Ti(OC₄H₉)₄ 刚好相反,前期的催化效果较差,2.5 h 后开始催化加速.研究体系中复合催化剂 NaX-Nd₂O₃/Ti(OC₄H₉)₄ 的催化效果明显,前期催化加速较快,后期并无明显催化减弱的现象,一直保持快速催化的效果,在 3.5 h 左右已经达到理论出水量.究其原因,可能是复合催化剂中 Nd₂O₃ 和 Ti(OC₄H₉)₄ 复合使用,充分发挥两种催化剂各自的催化优势,分子筛可以吸附水分,阻隔少量水分可能和催化剂直接接触的机会,更好地保护催化剂,增强了催化效果.

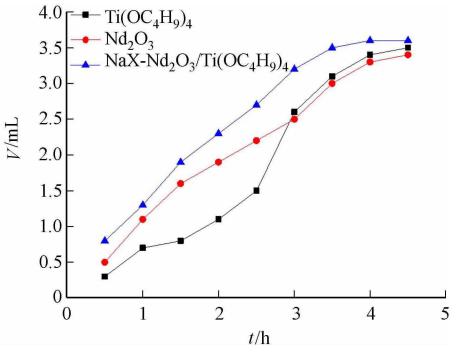


图 2 催化剂和出水量关系图
Fig. 2 Relationship between catalyst and water volume

2.3 PBS 的核磁共振氢谱分析

PBS 的核磁共振氢谱(¹H NMR)图,如图 3 所示.图 3 中:δ 为化学位移.由图 3 可知:合成的 PBS 中具有 3 个主要吸收峰,δ 为 1.71 处是丁二醇单元上中间两个亚甲基的质子峰,裂分为 9 重峰;δ 为 2.65 处是丁二酸单元上两个亚甲基的质子峰,是单峰;δ 为 4.09 处是丁二醇单元上靠近氧原子的两个亚甲基的质子峰,裂分为 3 重峰.后两者的吸收峰积分面积比约为 1:1,表明 PBS 中丁二酸和丁二醇结构单元的含量基本相同.这些都表明此方法合成的产物为目标产物 PBS.

2.4 PBS 的红外光谱分析

PBS 的红外光谱(FT-IR)图,如图 4 所示.图 4 中:σ 为波数.图 4 中:曲线 1 为最佳条件下合成 PBS 的红外吸收谱图;曲线 2 为工业产品 PBS 的红外吸收谱图.由图 4 可见:两条曲线的特征峰出峰位置相同,峰强度比例也基本一致,可以推断为同一种物质.2 946 cm⁻¹处为-CH₂-的伸缩振动吸收峰,1 717 cm⁻¹处为羰基 C=O 伸缩振动吸收峰,1 387 cm⁻¹处为-CH₂-弯曲振动吸收峰,1 209 cm⁻¹和 1 156 cm⁻¹处均为 C-O 伸缩振动吸收峰.这些特征吸收峰的存在证明所得到的产物为 PBS.

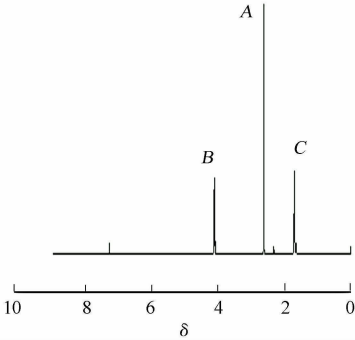


图 3 PBS 的核磁共振氢谱
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of PBS

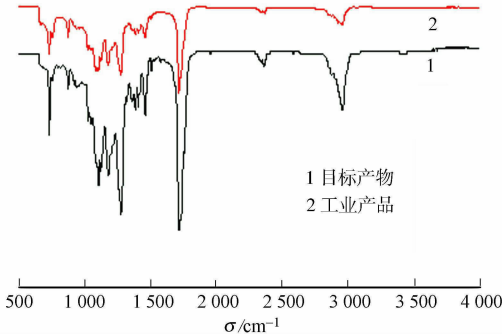


图 4 PBS 的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectrum of PBS

2.5 PBS 的凝胶渗透色谱分析

合成目标产品 PBS 的凝胶渗透色谱(GPC)测试曲线,如图 5 所示.由图 5 可知:合成目标产品 PBS 的数均相对分子质量为 9.75×10⁴,质均相对分子质量为 1.78×10⁵,相对分散度为 1.56.可知此合成方

法合成的 PBS 相对分子质量较高, 分布范围较窄, 合成的 PBS 相对分子质量与扩链的 PBS 相当。

2.6 热稳定性分析

对合成目标产品 PBS 进行热质量(TG)分析和差示扫描量热(DSC)分析测试, 结果分别如图 6, 7 所示。由图 7 可知: 所合成的 PBS 熔点为 $104\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结晶温度为 $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。合成目标产物 PBS 在 $20\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 几乎没有质量损失, 从 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现明显质量损失, θ_a (质量损失率为 50% 的温度) 为 $399\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比所购工业产品的 $392\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高了 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而且所购工业产品从 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右已经出现明显的质量损失。这些都充分说明此方法合成的 PBS 有更高的热稳定性。

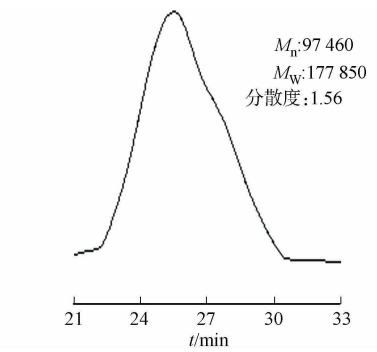


图 5 PBS 的凝胶渗透色谱曲线图
Fig. 5 GPC spectrum of PBS

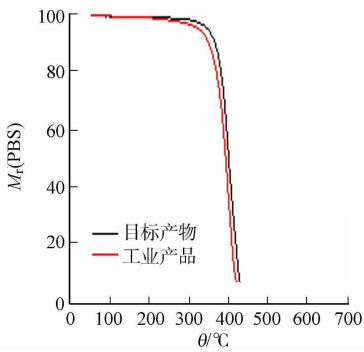


图 6 PBS 的热质量曲线图
Fig. 6 TG curve of PBS

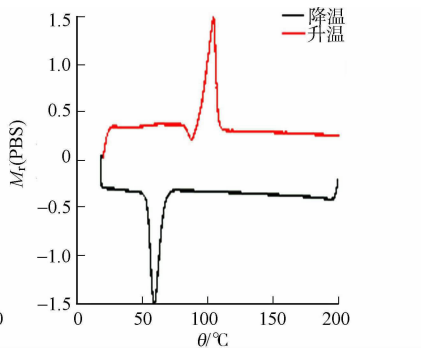


图 7 PBS 的差示扫描量热曲线图
Fig. 7 DSC curve of PBS

3 结束语

设计一种新型复合催化剂 $\text{NaX-Nd}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 。采用低毒稀土氧化物用于 PBS 的合成, 充分发挥两种催化剂的作用, 实现优势互补, 成功合成出数均相对分子质量达 9.7 万, 质均相对分子质量为 17.8 万的 PBS。探讨了合成条件, 表征合成产品, 并确认目标产物 PBS 具有比工业品更高的热稳定性。

参考文献:

[1] AMER A S, SATOSHI K, NOBORU S, *et al.* Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(8): 3437-3447.

[2] ZHANG A Yihe, YUA Chunxiao, HUA Pan, *et al.* Mechanical and thermal properties of polygorskite poly (butylene succinate) nanocomposite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119(1): 96-102.

[3] BOURRENAUD A, CORRE Y M, BAILEY C. Fully biodegradable composites: Use of poly-(butylene-succinate) as a matrix and to plasticize L-poly-(lactide)-flax blends[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 64(1): 251-257.

[4] LI Yidong, ZENG Jianbing, LI Wenda, *et al.* Rheology, crystallization, and biodegradability of blends based on soy protein and chemically modified poly (butylene succinate)[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(10): 4817-4825.

[5] MICHAEL S, AMAR K M, MANJUSRI M. Melt processing and characterization of bionanocomposites made from poly (butylene succinate) bioplastic and carbon black[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(1): 118-126.

[6] LYU Liang, WU Fang, CHEN Sichong, *et al.* Properties regulation of poly (butylene succinate) ionomers through their ionic group distribution[J]. *Polymer*, 2015, 66(6): 148-159.

[7] MASAHIKO O. Chemical synthesis of biodegradable polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(1): 87-133.

[8] ISHII M, OKAZAKI M, SHIBASAKI Y, *et al.* Convenient synthesis of aliphatic polyesters by distannoxane-catalyzed polycondensation[J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(4): 1267-1270.

[9] ISHIHARA K, OHARA S, YAMAMOTO H. Direct condensation of carboxylic acids with alcohols catalyzed by hafnium (IV) salts[J]. *Science*, 2000, 290(5494): 140-142.

[10] 孙杰, 刘俊铃, 廖肃然, 等. 高相对分子质量聚丁二酸丁二醇酯的合成与表征[J]. *精细化工*, 2007(2): 117-120.