

· 研究简报 ·

乙酸稀土盐催化缩聚合成聚(对苯二甲酸乙二酯-*co*-己二酸乙二酯)*

朱 魁¹ 郑李娜¹ 徐凌云¹ 朱蔚璞^{1**} 祝桂香² 沈之荃^{1**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 教育部功能与构造重点实验室 杭州 310027)

(²中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 合成了一系列乙酸稀土盐(乙酸钪, 乙酸镧, 乙酸铈, 乙酸镨), 作为单组分催化剂, 采用熔融缩聚法催化对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 1,6-己二酸的共缩聚反应, 制备了芳香族脂肪族共聚酯——聚(对苯二甲酸乙二酯-*co*-己二酸乙二酯)(PETA). 通过¹H-NMR, SEC, DSC 及力学性能测试表征了聚合物的序列结构, 分子量及分布, 热性能及机械性能. 结果表明, 乙酸稀土盐单组分可催化共缩聚反应, 效果优良, 能够合成高分子量和较窄分子量分布的共聚酯, 共聚酯具有较高的拉伸强度和断裂伸长率.

关键词 乙酸稀土盐, 催化剂, 缩合聚合, 聚(对苯二甲酸乙二酯-*co*-己二酸乙二酯)

塑料是应用最广泛的高分子材料之一, 随着用量的与日俱增, 废弃塑料所造成的白色污染已成为世界性的公害, 因此开发环境友好的降解型高分子材料是解决环境污染的重要途径^[1]. 其中, 以脂肪族聚酯为代表的生物可降解材料尤受关注, 聚 β -羟基丁酸酯(PHB), 聚己内酯(PCL), 聚乳酸(PLA)及聚丁二酸丁二酯(PBS)等已实现商业化. 但是, 脂肪族聚酯存在熔点低、力学性能差、价格昂贵等缺点^[2~5]. 另一方面, 芳香族聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二酯(PPT)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等, 以其优异的化学稳定性、较好的力学性能作为工程材料已广泛应用于日常生活的各个领域, 可用作纤维、饮料瓶、薄膜等材料. 但是这些聚合物在自然界基本无法降解, 废弃后带来极大的环境污染^[6,7]. 因此, 结合芳香族聚酯优异的使用及加工性能和脂肪族聚酯降解特性的芳香族脂肪族共聚酯, 是当今降解材料研究发展的热点^[8,9].

商业应用聚酯的合成方法主要有两种——开环聚合法和缩合聚合法. 开环聚合能够在较温和的条件下合成高分子量聚合物, 但适用单体仅内酯、交酯等, 可制备聚酯种类有限. 缩合聚合法是利用二元酸(或衍生物)与二元醇或羟基酸通过缩

合聚合脱去小分子得到聚合物, 反应一般要在高温高真空度下进行, 以脱除小分子提高聚酯分子量. 缩合聚合生产聚酯过程中催化剂的作用至关重要, 催化剂的研究一直是聚酯行业的重要课题之一, 高效催化剂能够有效提高聚合物的分子量, 降低缩聚过程中的能耗. 目前工业生产应用较多的催化剂主要是铈、镨、钪的化合物. 铈系催化剂活性适中, 价格低廉, 因而在聚酯工业中得到普遍使用, 但由于铈的毒性, 不利于环保要求, 限制了聚酯制品的应用领域; 镨系催化剂具有良好的稳定性, 在反应过程中引发的副反应较少, 是综合效果最好的聚酯催化剂之一, 但其价格昂贵, 不利于大范围推广使用; 钪系催化剂具有高活性, 但制得的聚酯存在稳定性差和制品泛黄、浑浊的问题, 因而一直没有得到大规模使用^[10]. 因此开发催化活性高、价格低廉、低毒的新型催化剂体系具有重要意义.

稀土元素包括镧系和同为第三副族的钪(Sc)和钇(Y)一共 17 个元素. 稀土化合物作为高分子合成催化剂, 已制备了顺式聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)和聚异戊二烯橡胶(异戊橡胶), 稀土催化剂用于开环聚合合成脂肪族聚酯、聚碳酸酯和聚酸酐也具有很高的活性, 反应条件温和, 所制得的聚合

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿; 2009-02-23 收稿, 2009-04-09 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: carrols@163.com; zhiquan_shen@163.com

物分子量高,分子量分布较窄^[11-14].将稀土催化剂用于催化缩合聚合合成聚酯,对于开拓稀土催化剂的应用,开发新型高分子合成材料有着重要的理论和实际意义^[15].本文以不同乙酸稀土盐(乙酸镧,乙酸铈,乙酸镨,乙酸钕)为催化剂,催化对苯二甲酸二甲酯)、1,6-己二酸和 1,2-乙二醇的熔融共缩聚反应,合成了芳香族脂肪族共聚酯——聚(对苯二甲酸乙二酯-co-己二酸乙二酯)(PETA).

1 试剂与仪器

对苯二甲酸二甲酯(DMT,国药集团化学试剂有限公司,CP);1,2-乙二醇(EG,无锡海硕生物有限公司,AR);1,6-己二酸(AA,中国五联化工厂,AR);氧化稀土(Ln₂O₃,Ln = La、Y、Nd、Dy,国药集团化学试剂有限公司,高纯试剂,3N);冰乙酸(AAG,上海三鹰化学试剂有限公司,AR).乙酸稀土盐的合成方法是将计量的氧化稀土和过量的冰醋酸加入烧杯中,加热至氧化稀土完全反应溶解,蒸发至乙酸稀土盐结晶析出.

Waters-515 凝胶渗透色谱仪(流动相 THF,聚苯乙烯为标样),DMX500 核磁共振仪,Pyris-1 型示差扫描量热仪,Reger-3010 型微机控制电子万能材料试验机.

2 共聚酯 PETA 的合成

共聚酯的合成分为 3 个阶段——DMT 同 EG

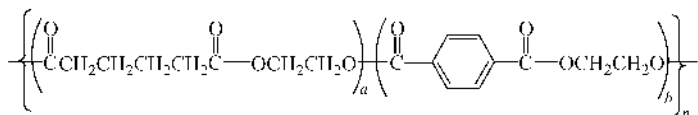


Fig. 1 Chemical structure of PETA copolyester

共聚酯的芳香族脂肪族组份比可以通过核磁谱图中相应质子信号峰面积比进行计算,同时由公式(1)和(2)计算得到己二酸乙二酯(EA)和对苯二甲酸乙二酯(ET)单元的数均序列长度(SL)^[16],分别表示为 SL-EA 和 SL-ET.

$$SL-EA = I_a/I_b + 1 \quad (1)$$

$$SL-ET = I_d/I_c + 1 \quad (2)$$

式中 I_a 、 I_b 、 I_d 、 I_c 分别是核磁谱图中峰 a、b、c、d 的相对积分面积.共聚酯无规度(R)可由公式(3)计算:

$$R = \frac{1}{SL-EA} + \frac{1}{SL-ET} \quad (3)$$

不同乙酸稀土盐催化所得 PETA 中芳香族脂

肪族交换、AA 的酯化以及真空缩合聚合制得高分子量聚酯.具体过程是在 250 mL 三颈瓶中加入 DMT(0.30 mol, 58.25 g)、EG(0.72 mol, 44.69 g)、 6.0×10^{-5} mol 催化剂,在氮气保护下搅拌加热至回流,反应温度控制在 160 ~ 200℃,收集甲醇馏分,反应 2 ~ 3 h,甲醇收集完毕;向体系中加入 AA(0.30 mol, 43.84 g),继续搅拌加热并回流,反应温度控制在 180 ~ 240℃,收集水馏分,2 ~ 3 h 后收集完毕;0.5 h 内逐步减压至小于 100 Pa,反应温度控制在 220 ~ 280℃,真空缩聚 5 h,即可得到聚酯产物.

3 共聚物组成及结构分析

PETA 共聚酯链结构如图 1 所示,含有两种不同的重复单元,而共聚酯中的一OCH₂CH₂O—单元处于 3 种不同化学环境中,如图 2 所示.从共聚酯核磁谱可看出,一OCH₂CH₂O—中的质子氢由于两端所连接二元酸的不同具有 4 种不同的化学位移, $\delta = 4.24$ 的 a 峰代表其两端连接的都是己二酸单元; $\delta = 4.70$ 的 d 峰是其两端连接均为对苯二甲酸单元;而当分别连接一个己二酸一个对苯二甲酸单元时,对应的为 $\delta = 4.41$ 的 b 峰和 $\delta = 4.52$ 的 c 峰.1,6-己二酸单元上质子峰位于 $\delta = 1.65$ 和 2.34 处,苯环上氢的化学位移为 $\delta = 8.10$.

肪族组份比、共聚酯中 EA、ET 数均序列长度及共聚酯的无规度示于表 1.不同乙酸稀土盐催化合

Table 1 Microstructure of copolyesters catalyzed by different rare earth acetates

Catalyst	Feed ratio ^a	Composition ^b	SL-EA	SL-ET	R^c
Yttrium acetate	1.00/1.00	1.00/0.95	1.96	2.00	1.01
Lanthanum acetate	1.00/1.00	1.00/0.94	1.92	2.02	1.02
Neodymium acetate	1.00/1.00	1.00/0.96	1.94	2.00	1.02
Dysprosium acetate	1.00/1.00	1.00/0.96	1.96	2.00	1.01

^a Molar ratio of monomer DMT and AA; ^b The composition molar ratio of ET to EA of the copolyester produced was calculated according to area integral of peak g and e in ¹H-NMR spectrum; ^c Degree of randomness of the copolyester

成的共聚酯其组成均同投料比基本一致,表明乙酸稀土盐在对苯二甲酸二甲酯的酯交换阶段以及己二酸的酯化过程中均有良好的催化活性.共聚酯的无规度 R 值都接近 1.0,说明芳香族脂肪族共聚酯的链段序列分布符合统计学无规分布,为无规共聚物.

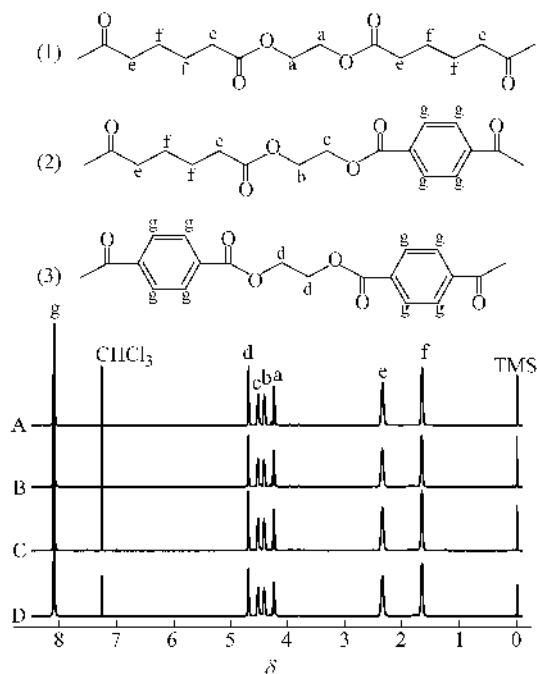


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PETAs catalyzed by (A) lanthanum acetate, (B) yttrium acetate, (C) neodymium acetate, (D) dysprosium acetate

4 共聚酯的分子量及分布

聚酯的分子量是考查缩合聚合催化剂活性的重要指标之一,不同乙酸稀土盐催化合成共聚酯的分子量及分布列于表 2. 4 种催化剂合成的聚酯重均分子量在 $3.24 \times 10^4 \sim 3.88 \times 10^4$ 之间,说明都具有很高的活性.稀土元素的不同对催化活性的影响不明显.共聚酯分子量为对称单分散分布,分布指数处于 1.8~2.0 之间,接近由 Flory 统计理论计算的在反应程度 $P = 1$ 时分子量分布为 2.0 的理论值.

5 共聚酯的热性能及力学性能

对共聚酯的热性能和力学性能进行了分析.图 3 是共聚酯的 DSC 谱图,共聚酯的玻璃化转变温度 T_g 在 $-4.0 \sim -1.5^\circ\text{C}$ 之间,处于聚己二酸乙二酯(PEA, $T_g = -46^\circ\text{C}$ ^[16])和聚对苯二甲酸乙二酯(PET, $T_g = 79^\circ\text{C}$ ^[17])的玻璃化转变温度之间,并且共聚酯只出现一个玻璃化转变温度也证明了所

得聚酯为无规共聚物.在 DSC 谱图中未发现明显的熔融峰,说明该共聚酯具有热塑性弹性体的性质.

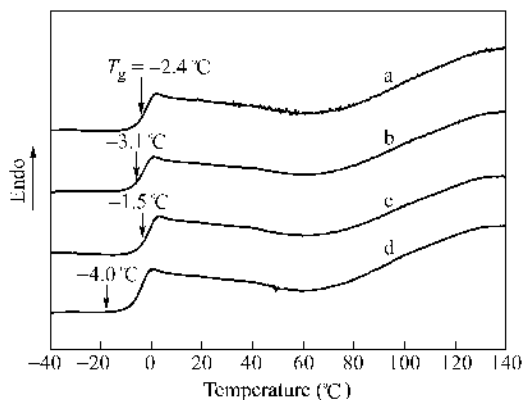


Fig. 3 DSC curves of PETAs catalyzed by (a) yttrium acetate, (b) dysprosium acetate, (c) lanthanum acetate and (d) neodymium acetate

测试了共聚酯 25°C 时的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表 2.共聚酯的拉伸强度均在 10.2~11.5 MPa 之间,并且随着共聚酯分子量的提高,强度略有增加.共聚酯的断裂伸长率在 510%~580% 之间,表明共聚酯有良好的韧性,相比于聚对苯二甲酸乙二酯工程塑料^[18]有明显提高.

Table 2 Properties of PETA copolyesters catalyzed by different rare earth acetates

Catalyst	M_w^a $\times 10^{-4}$	PDI ^a	T_g ($^\circ\text{C}$)	Tensile strength (MPa)	Breaking elongation (%)
Yttrium acetate	3.88	1.87	-2.4	11.5	550
Lanthanum acetate	3.68	1.92	-1.5	11.1	510
Neodymium acetate	3.24	1.89	-4.0	10.2	530
Dysprosium acetate	3.45	1.81	-3.1	10.6	580

^a Determined by GPC measurement, using THF as eluent and polystyrene as standard

6 结论

4 种乙酸稀土(钇、镧、钕、镨)盐均可作为单组分催化剂合成高分子量的芳香族脂肪族共聚酯——聚(对苯二甲酸乙二酯-co-己二酸乙二酯),共聚酯的组成接近单体投料比,并且可形成完全无规的结构.主链中无规共聚的芳香族和脂肪族组分使共聚酯具有较好的综合性能,在保证拉伸强度(10.2~11.5 MPa)的同时具有很好的韧性(断裂伸长率 510%~580%).

REFERENCES

- 1 Li u Yanfei(刘艳飞), Huang Kelong(黄可龙), Peng Dongming(彭东明), Wu Hong(吴弘). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (9): 816 ~ 821
- 2 Chien C C, Chen C C, Choi M H, Kung S S, Wei Y H. J Biotechnol, 2007, 132: 259 ~ 263
- 3 Luciani A, Coccoli V, Orsi S, Ambrosio L, Netti P A. Biomaterials, 2008, 29: 4800 ~ 4807
- 4 Jabbari E, He X Z. J Mater Sci: Mater Med, 2008, 19: 311 ~ 318
- 5 Shih Y F, Chen L S, Jeng R J. Polymer, 2008, 49: 4602 ~ 4611
- 6 Brueckner T, Eberl A, Heumann S, Rabe M, Guebitz G M. J Polym Sci Polym Chem, 2008, 46: 6435 ~ 6443
- 7 Wang F, Meng X F, Xu X F, Wen B, Qian Z Z, Gao X W, Ding Y F, Zhang S M, Yang M S. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 1397 ~ 1404
- 8 Nabar Y, Raquez J M, Dubois P, Narayan R. Biomacromolecules, 2005, 6: 807 ~ 817
- 9 Jiang L, Wolcott M P, Zhang J W. Biomacromolecules, 2006, 7: 199 ~ 207
- 10 Chen Jianrong(陈建荣), Tian Wenyu(田文玉), Zhao Ping(赵平), Zhang Yueping(张月萍). Hebei Chem Eng Ind(河北化工), 2006, 29(7): 16 ~ 17
- 11 Shen Zhiqian(沈之荃). Polym Bull(高分子通报), 2005, (4): 1 ~ 10
- 12 Ling J, Zhu W P, Shen Z Q. Macromolecules, 2004, 37: 758 ~ 763
- 13 Ren S J, Ling J, Shen Z Q. Eur Polym J, 2004, 40: 647 ~ 650
- 14 Zhu W P, Ling J, Xu H, Shen Z Q. Chinese J Polym Sci, 2005, 23: 407 ~ 410
- 15 Zhu K, Zhu W P, Gu Y B, Shen Z Q, Chen W, Zhu G X. Chin J Chem, 2007, 25: 1581 ~ 1583
- 16 Guo Baohua(郭宝华), Ding Huijie(丁慧洁), Xu Xiaolin(徐晓琳), Xujun(徐军), Sun Yuanbi(孙元碧). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2003, 24 (12): 2312 ~ 2316
- 17 Monvisade P, Loungvanidprapa P. Eur Polym J, 2007, 43: 3408 ~ 3414
- 18 Wang Xiaoguang(王晓光), Xu Dongdong(徐东东), Yu Yingbo(余莹波), Zhang Hongsheng(张洪生), Zhang Wanli(张万里), Wu Chifei(吴驰飞), Guo Weihong(郭卫红). China Plast Ind(塑料工业), 2008, (4): 23 ~ 25

SYNTHESIS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE-co-ETHYLENE ADIPATE) CATALYZED BY RARE EARTH ACETATES

ZHU Kui¹, ZHENG Lina¹, XU Lingyun¹, ZHU Weipu¹, ZHU Guixiang², SHEN Zhiqian¹

⁽¹⁾ Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization of Ministry of Education,

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

⁽²⁾ SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Rare earth (Nd, Y, La, Dy) acetates have been synthesized and used as single component catalysts for the polycondensation of dimethyl terephthalate, adipic acid and ethylene glycol first preparing aromatic/aliphatic copolyester are poly(ethylene terephthalate-co-ethylene adipate) (PETA) with high molecular weights. The copolyesters catalyzed by different rare earth acetates were characterized by means of ¹H-NMR, DSC, SEC and mechanical testing. The compositions of the copolyesters calculated by the peak integrals of ¹H-NMR spectra show that the molar fractions of the copolyester are consistent with the feeding molar ratio of the raw materials. The analysis on the sequence distribution of the two segments in the copolyester chains reveals that the average sequence length of PET and PEA is in the range of 1.92 ~ 2.02, and the random distribution of the two segments is also validated by the degree of randomness around 1.01. The DSC analysis shows a single glass transition temperature (T_g) of PETA at -1 ~ -4°C without melting temperature (T_m) suggesting the random structures and thermoplastic elastomeric property. The SEC spectra showed high weight-average molecular weight (M_w) and polydispersities of PETA in the values of 3.24 ~ 3.88 × 10⁴ g/mol and 1.81 ~ 1.94, respectively, demonstrated the high effect of the catalysts, but there is no significant difference of the activity between the four rare earth acetates. The copolyesters exhibit good mechanical properties such as high tensile strength (ca. 11 MPa) and large breaking elongation (> 510%) measured with the re-molten films at room temperature. The tensile strength of the copolyesters has a slight increase with the increasing of molecular weight.

Keywords Rare earth acetate, Catalyst, Polycondensation, Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene adipate)