

熔融缩聚/固相缩聚合成聚草酸乙二醇酯及其性能表征

田俊凯^{1*}, 靳琳琳¹, 杨卫东^{1*}, 高 军¹, 范昌海¹, 崔爱军², 何明阳², 陈 群^{2*}

(1. 浙江卫星能源有限公司, 嘉兴 314200; 2. 常州大学江苏省精细石油化工重点实验室, 常州 213164)

摘要:为解决直接聚合聚草酸乙二醇酯粘度低, 利用熔融缩聚和固相缩聚联用的工艺合成较高粘度的聚酯。聚草酸乙二醇酯在 170℃, 氯化亚锡催化剂直接熔融缩聚, 125±2℃ 进行固相缩聚 40h, 特性粘度增加到 0.236dl·g⁻¹。通过红外和核磁进行表征分子结构; 利用 DSC 表征固相缩聚比直接聚合结晶温度高 10℃, 达到 137℃。固相缩聚后聚酯粘度增加, 结晶性能改变, 结晶温度增加。

关键词:聚草酸乙二醇酯; 草酸; 固相缩聚; 降解

引言

聚草酸乙二醇酯是一种生物降解为水和二氧化碳的脂肪族聚酯^[1], 其熔点 159℃^[2], 其耐热性是含草酸脂肪族聚酯中最高的, 也是最有潜在应用价值的脂肪族聚酯之一。聚草酸乙二醇酯有较高的熔点, 易结膜, 易降解^[2]。草酸加热易发生脱酸反应, 得到较高分子量的聚草酸乙二醇酯比较难, 一般高分子量的聚草酸乙二醇酯需要通过 1,4-二噁烷-2,3-六环得到^[3]。Alksnis 等^[4]详细介绍利用草酸和乙二醇在苯中悬浮聚合合成了聚草酸乙二醇酯, 该合成方法合成的聚草酸乙二醇酯相对分子量最高只有 5000 左右。Shalaby^[5]在专利中详细介绍一种合成含草酸脂肪族聚酯, 通过该方法合成的聚草酸酯产率低, 分子量低。Angell^[6]在 *Chem Mater* 中着重介绍乙二醇与草酸在苯中的悬浮聚合反应, 反应时间长。伴随 CO 催化偶联(草酸酯)法加氢制乙二醇技术^[7,8]的工业化, 以草酸酯为原料制备可降解性材料, 实现绿色化学工艺显得尤为有意义。

本文以草酸二甲酯和乙二醇为单体, 采用熔融缩聚^[10]和固相增粘^[11]联用的工艺合成聚草酸乙二醇酯。对工艺条件进行选择, 在 170℃ 氯化亚锡催化剂直接熔融缩聚, 125±2℃ 进行固相缩聚 40h, 特性粘度增加到 0.236dl/g。通过红外和核磁进行表征分子结构; 利用 DSC 表征固相缩聚比直接聚合结晶温度高 10℃, 达到 137℃, 固相缩聚后粘度增加, 结晶性能改变, 结晶温度增加。

1 实验

1.1 实验药品及仪器

乙二醇(扬州仪征化纤股份有限公司), 草酸二甲酯(分析纯)二水合醋酸锌(AR, 上海新宝精细化工厂), 六氟异丙醇(HFIP, 色谱纯), 试剂为分析纯; 凝胶色谱仪(GPC, 岛津制作所制“GC-2010”, 乌氏粘度计(0.7~0.8mm), 差示扫描量热仪(Pyris 1 DSC 美国 Perkin Elmer), X-光衍射仪(D/max 2500 PC, 日本理学)。

1.2 合成聚草酸乙二醇酯

聚草酸乙二醇酯的合成利用草酸二甲酯和乙二醇进行酯交换反应和缩聚反应来完成, 反应方程如图 1 所示。

熔融缩聚:称取原料 200.00g 草酸二甲酯和 136.00g 乙二醇, 催化剂 0.30g 二水合氯化亚锡和

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.005

收稿:2019-08-19;修回:2020-03-19;

* 通讯联系人:田俊凯, 浙江卫星能源有限公司, E-mail:52634495@qq.com; 杨卫东, 高级经济师, 浙江卫星能源有限公司; 陈群, 研究员, 研究方向为有机功能聚合物材料的合成及应用。

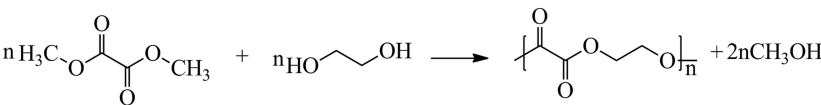


图 1 聚草酸乙二醇酯的合成路线

Figure 1 Synthesis route of polyethylene oxalate ester

0.076g 多聚磷酸加入 1.00L 多功能聚酯反应釜。熔融缩聚分五个阶段,第一阶段,20℃/h 升温,温度控制 80℃,恒温 30min;第二阶段温度 150℃,420.00kPa(表压),恒温 3h;第三阶段温度 150℃,−60.00kPa(表压),恒温 1h;第四阶段温度 160℃,−85.00kPa(表压),恒温 1h;第五阶段温度 180℃,绝压 50.00Pa,恒温 2h。反应釜出料,转移到真空干燥器内干燥 12h。

固相缩聚:熔融缩聚的聚酯,取 100g,打碎成粉状,用无水乙醇洗涤 2 次,放入真空干燥箱干燥 12h。取 60g 转移到 250mL 四口烧瓶中,进行负压固相缩聚,反应条件:温度 120℃,绝压<100Pa。

1.3 广谱 X 射线粉末衍射

电压 35kV,电流 30mA,狭缝 DS=SS=1°,RS=0.3mm,扫描速度 10°/min,石墨单色器,扫描范围 10°~70°。

1.4 DSC 分析

N2 流速 40ml/min,从 50℃开始,以 10℃/min 升温到 190℃,在 190℃保持 2.0min 然后以 10℃/min 降温到 50℃,以消除热历史,再从−50℃,以 20℃/min,升温到 180℃。

1.5 特性粘度

准确称取 0.10±0.05g 经磨碎的聚酯颗粒,溶解在含 5mM 的三氟乙酸钠的六氟异丙醇溶液中,在 25±0.5℃恒温水浴中,利用 0.5~0.6mm 管径乌氏粘度计分别测试出纯溶剂和聚合物溶液的流出时间 t0 和 t,特性粘度的计算通过“一点法”^[12]公式求得:

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / c$$

其中:η_r=t/t0 为相对粘度;hη_{sp}=η_r−1 为增比粘度。

每一样品平行测定 3 次,各次测定的流出时间相差不能超过 0.2s。最后将 3 次结果取平均值,即为待测液的流出时间。

2 结果与讨论

2.1 聚酯催化剂的选择

表 1 聚酯催化剂的选择。用络合 Ti 系和氯化亚锡催化合成的聚草酸乙二醇酯的产率比较高,分别为 68.53%和 71.46%;用醋酸锌和氯化亚锡催化合成聚草酸乙二醇酯的特性粘度比较高,h 分别为 0.1842dl/g 和 0.1849dl/g。保证回收率,特性粘度及色度的条件下,优先选择氯化亚锡作为直接熔融缩聚反应的催化剂。

表 1 聚酯催化剂的选择

Table 1 Choice of polyester catalyst

催化剂	温度/℃	时间/h	产率/%	特性粘度 h/(dl/g)	色度 b 值
Zn(OAc) ₂	180	3	57.34	0.1842	1.43
Sb ₂ O ₃	180	3	60.23	0.1706	1.87
SnCl ₂	180	3	68.53	0.1849	1.35
络合 Ti 系	180	3	71.46	0.1737	6.76

2.2 熔融缩聚温度的选择

图 2 熔融缩聚温度的选择,聚酯的特性粘度随着缩聚温度的升高逐渐增大,但产率反而下降。缩聚阶段温度在 170℃ 完成,特性粘度只有 0.0762dl/g,产率 93.18%;缩聚阶段温度在 200℃ 完成,特性粘度可以高达 0.1955dl/g,但产率下降至 10.13%。提高缩聚温度有利于提高分子量,但不利于产率。本文采用直接熔融缩聚的温度为 180℃。

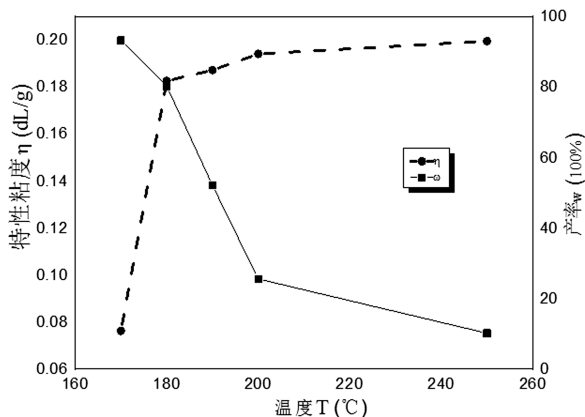


图 2 熔融缩聚温度的选择

Figure 2 Selection of melt polycondensation temperature

2.3 固相缩聚温度选择

图 3 熔融缩聚的聚草酸乙二醇酯的热重分析。聚草酸乙二醇酯的分解温度主要集中在 200 ~ 350℃。升温到 180℃,保留率 99.9%,温度到 200℃,明显发生了热裂解,可以判断出聚合温度选择应该小于 180℃,温度高,易分解,产率低。

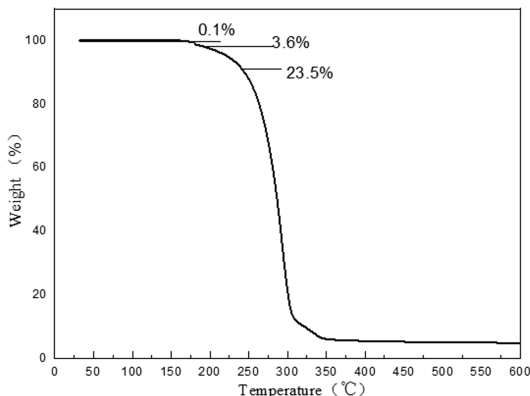


图 3 聚酯的热重分析

Figure 3 Thermogravimetric analysis of polyesters

图 4 熔融缩聚的聚酯 DSC 热分析图,聚酯的结晶温度为 126.64℃。文献^[13]中详细介绍了聚乳酸的固相缩聚条件的选择,固相缩聚的温度应该尽可能的接近于结晶温度 T_c ,本实验最终确定固相缩聚温度为 $125 \pm 2^\circ\text{C}$ 。固相缩聚反应是反应与结晶耦合的过程,在反应同时,结晶也不断增加^[14]。聚合物的结晶诱导聚合物的单体集中分布,使单体的末端基均匀地分布在非结晶区域,固相缩聚的实际场所是非晶区^[15]。足够的反应温度足以满足聚酯链的增长,太高的反应温度会导致机理的改变,使非晶态的末端基开始发生热降解、熔融、环化以及其它副产物反应发生。

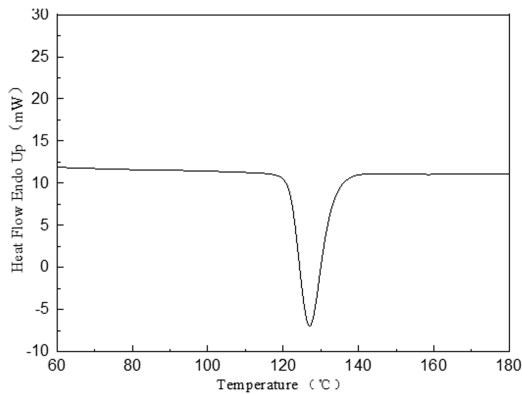


图 4 聚酯的结晶温度

Figure 4 Crystallization temperature of polyester

2.4 催化剂加入量对聚酯的影响

图 5 是催化剂用量对固相增粘反应的影响,催化剂用量增加,特性粘度呈现先增加后降低的趋势,催化剂用量在 0.05%(wt)时,特性粘度达到最大 0.23dl/g。脂肪族聚酯固相增粘是一个聚合和解聚同时存在的反应,合适的催化剂用量,反应以聚合为主,催化剂用量增加后,活性太高反而以解聚为主,所以催化剂用量有个合适的范围。

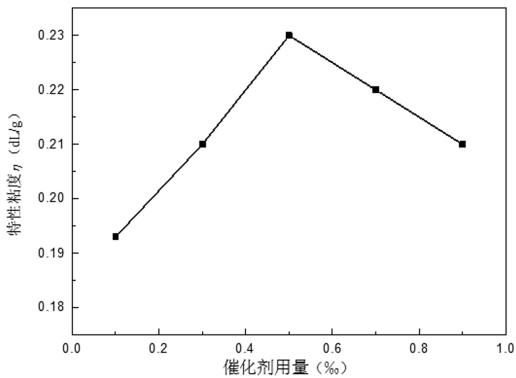


图 5 催化剂用量对固相增粘反应的影响

Figure 5 Effect of catalyst dosage on solid phase viscosification reaction

2.5 固相缩聚时间的影响

图 6 是聚草酸乙二醇酯的特性粘度与固相缩聚反应时间的关系曲线,特性粘度值随固相缩聚反应时间延长先增加后下降。固相缩聚时间 0~40h,特性粘度 η 逐渐增加,特性粘度 η 达到 0.2363dl/g;固相缩聚时间 40~50h,特性粘度呈下降趋势,特性粘度下降至 0.2328dl/g。由于固相缩聚中存在高扩散阻力和链段运动的限制^[16],在聚合过程初期,低聚物中端基浓度较大,链增长反应起主导作用,因此特性粘度随反应时间增长不断增加;反应后期,反应体系中端基浓度不断降低,链增长速度下降,热降解反应开始上升,随着固相缩聚反应开始,晶体不断完善,晶粒增多,结晶度不断增加^[17];小分子物质不能及时从反应体系中逃离,加之后期热降解反应占有主导地位,反而使聚草酸乙二醇酯的特性粘度下降。

2.6 红外光谱分析

图 7 聚酯的红外光谱解析。3498.6cm⁻¹ 宽的吸收峰为 O—H 伸缩振动,2964.2cm⁻¹ 和 2904.3cm⁻¹ 为 CH₂ 的 —C—H 不对称伸缩振动吸收峰,1773.3cm⁻¹ 和 1744.0cm⁻¹ 为草酸酯 C=O 的特征吸收峰,1455.6cm⁻¹ 为 CH₂ 的 C—H 对称弯曲振动吸收峰,1255.0cm⁻¹ 和 1185.7cm⁻¹ 是酯基的

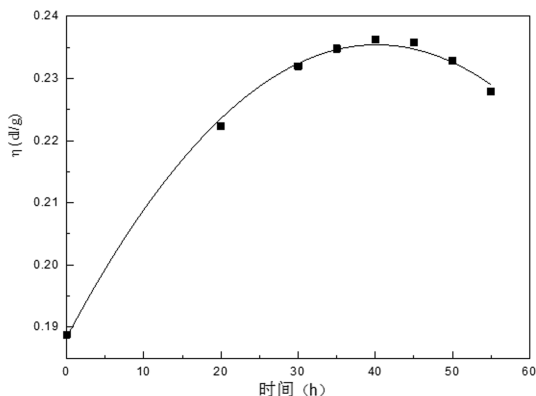


图 6 固相缩聚时间的影响

Figure 6 Effects of solid phase polycondensation time

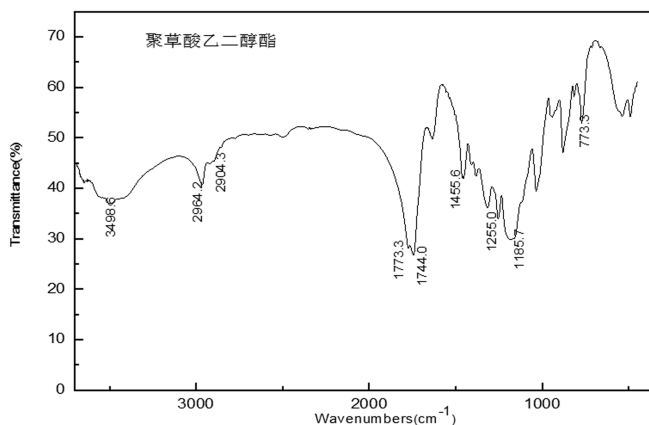


图 7 聚酯的红外吸收光谱图

Figure 7 Infrared absorption spectra of polyesters

C—O 伸缩振动吸收峰, 773.3cm^{-1} 为 CH_2 的面内摇摆振动吸收峰。

2.7 聚酯的核磁分析

图 8 聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,符合聚草酸乙二醇酯分子结构单元对称。在化学位移(d)为 11.51ppm 处为 CF_3COOD 的溶剂峰,在 d 为 4.82ppm 处为 (CH_2) 上的氢质子吸收峰。符合理论上分子结构 $-\text{[CO-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n-$,同时由于是聚合物,故 (CH_2) 上的 H 对称,分子中任何 CH_2 上的 H 质子所处环境均一致,故只产生一个吸收峰。在 d 为 4.11ppm、4.32ppm、4.71ppm 处的吸收强度很小的吸收峰,是聚合物端基为乙二醇分子 $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2-$ 上的氢原子吸收峰。

2.8 固相缩聚前后热性能

图 9A/B 固相缩聚前后聚草酸乙二醇酯的热性能图。固相缩聚后聚酯的玻璃转变温度 T_g 由 29.66°C 提高到 33.85°C ,熔点 T_m 提高 6°C ,结晶温度(T_c)增加约 10.89°C 。聚酯是直链型脂肪族聚酯,空间结构较小,低聚物分子链端剂的活性大,贡献的自由体积大^[18],所以 T_g 较低。固相缩聚反应后,分子量逐渐增大,晶型完善,增加无定形分子链运动的阻力^[19],端羟基和端甲基逐渐减少,活性降低,自由体积贡献降低,所以玻璃转化温度增大,熔点增加,结晶温度增加。

2.9 固相缩聚前后结晶性能分析

图 10 聚酯固相缩聚前后的 X 粉末衍射图谱。固相缩聚后聚酯的衍射峰尖锐,结晶有序性好^[20],固相缩聚前的结晶度为 50.20%,固相缩聚后的结晶度为 61.17%。固相缩聚前后衍射峰的 2θ 为 19° 、 21° 、

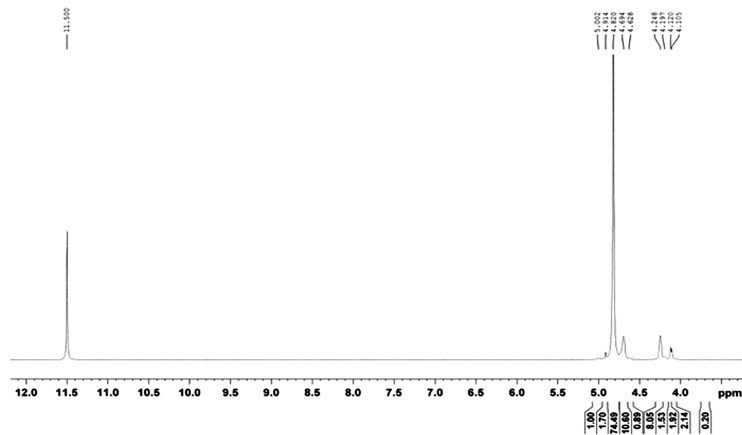


图 8 聚酯的¹H-NMR 分析图谱

Figure 8 ¹H-NMR analysis of polyester

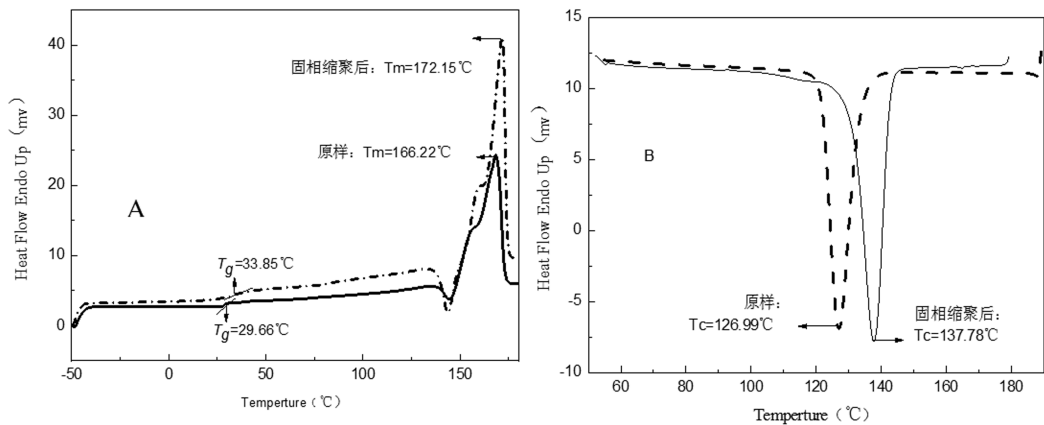


图 9 固相缩聚前后聚酯的 DSC 图

Figure 9 DSC diagram of polyester before and after solid phase condensation

27°和 32°基本不变,晶型没有发生变化;非晶漫散射峰最大强度都出现在 $2\theta = 21^{\circ}$ 处,相对应的 $d = 0.42\text{nm}$ 。固相缩聚后晶粒增加,结晶度增加,衍射峰更加尖锐。

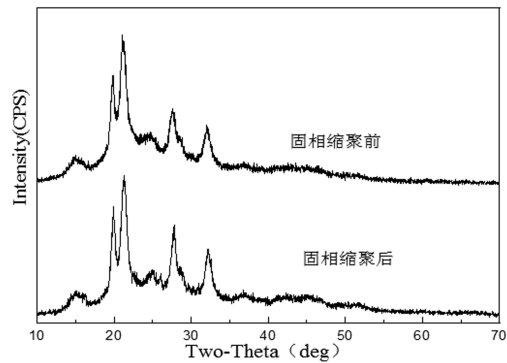


图 10 聚酯固相缩聚前后的 X 粉末衍射图谱

Figure 10 X powder diffraction pattern before and after polyester solid phase condensation

3 结 论

本文采用熔融缩聚与固相缩聚联用的工艺,选择氯化亚锡作为催化剂,合成高产率,高粘度的聚草酸乙二醇酯,解决高温聚合草酸大量分解问题。经过固相缩聚后,特性粘度达到 0.236dl/g,聚酯的玻璃转化温度提高到 33.85℃,熔点增加到 172.15℃,结晶温度增加到 137.78℃,结晶度增加到 61.17%,结晶衍射峰更加明显。聚草酸酯可以广泛地应用到聚酯材料类,合成具有可降解性共聚酯,同时在药物缓释,肥料缓释^[21]等领域都有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Tian H Y, Yang Z H, Zhuang X Z, Chen X S. Prog Polym Sci, 2012, 37(2): 237~280.
- [2] 秦川江. 黑龙江大学. 2005, 06~07.
- [3] Gordon B, Sharma P P, Hansen S L. Polym Prepr, 1999, 48(6): 507~508.
- [4] Ripley L G, Watson R W. Can J Chem, 1951, 29(11): 970~973.
- [5] Alksnis A, Deme D, Surna J Polym Sci, Polym Chem, 1977, 15(8): 1855~1862.
- [6] Shalaby S W, Jamiolkowski D D; 美国发明专利, 4205399. 1980~6~3.
- [7] Angell C A, Xu W, Belieres J P, Yoshizawa M. 美国发明专利, 7867658. 2011~1~11.
- [8] 陈群, 许平, 崔爱军. 化工进展, 2011, 1(30): 172~180.
- [9] 周健飞, 刘晓勤, 刘定华. 化工进展, 2009, 1(28): 47~50.
- [10] 崔爱军, 田俊凯, 孙福安, 陈群, 何明阳. 中国发明专利, CN102718598A. 2012~10~10.
- [11] Moon S I, Miyamoto M, Kimura J, Yoshiharu. Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38: 1673~1679.
- [12] 田俊凯, 崔爱军, 陆卫良, 朱晔, 陈群, 何明阳. 高分子通报, 2012, 8: 93~99.
- [13] Maharana T, Mohanty B, Negi Y S. Prog Polym, 2009, 34: 99~124.
- [14] Pantani R, Santis F D, Sorrention F, Maio D, Titomanlio G. Polym Degrad Stab, 2010, 95(7): 1148~1159.
- [15] 董炎明, 熊晓鹏, 郑微, 杨柳林. 高分子研究方法, 北京: 中国石化出版, 2011, 168.
- [16] 张军, 沈希军, 张建, 冯连芳. 高分子材料科学与工程, 2012, 5(26): 1~4.
- [17] 侯文婷, 唐颂超, 蒲文亮, 徐会军. 高分子通报, 2011, 5: 82~86.
- [18] 杨万泰. 北京: 中国轻工业出版社, 2008, 126.
- [19] 盛森, 杜中杰, 荣峻峰, 历杭泉. 高分子材料科学与工程, 2003, 3(19): 168~170.
- [20] Elena D C, Lourdes F, Alfonso R G, Jordi P. Polym Degrad Stab, 2010, 12(95): 2376~2387.
- [21] 崔爱军, 田俊凯, 蒋卫华, 陈群, 何明阳. 中国发明专利, CN102718948A. 2012~10~10.

Melt Polycondensation/Solid Phase Condensation Polymerization into Polyethylene Oxalate and Its Performance Characterization

TIAN Jun-kai^{1*}, JIN Lin-lin¹, YANG Wei-dong^{1*}, GAO Jun¹, FAN Chang-hai¹, CUI Ai-jun²,
HE Ming-yang², CHEN Qun^{2*}

(1. *Zhejiang Sateillite Energy Co., LTD, Jiaxing 314200, China*; 2. *Key Lab of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

Abstract: in order to solve the low viscosity of direct polymerization polyoxalate glycol ester, polyester with high viscosity was synthesized by means of melt condensation polymerization and solid-phase condensation polymerization. Polyoxalate glycol ester was directly fused and condensed at 170°C with stannum chloride catalyst. Solid phase polycondensation was performed at $125 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40h. The characteristic viscosity increased to $0.236\text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$. The molecular structure was characterized by ir and NMR. DSC was used to characterize the crystallization temperature of solid phase polycondensation 10°C higher than that of direct polymerization, reaching 137°C . After solid phase polycondensation, the viscosity increases, the crystallization property changes, and the crystallization temperature increases.

Key words: Polyethylene oxalate; Oxalic acid; Melt polycondensation; Degradation