



## 聚丁二酸丁二醇酯合成工艺及性能表征

许国贺, 揣成智, 刘宇, 罗思, 王哲  
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以丁二酸和丁二醇为原料, 采用熔融缩聚法合成聚丁二酸丁二醇酯(PBS), 并对PBS的合成工艺进行研究. 实验结果表明, 当醇酸物质的量比为1.10, 选择氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )和对甲苯磺酸为催化剂, 酯化温度在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ , 缩聚温度在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物的特性黏度较高, 副反应较少. 通过红外光谱(FTIR)分析, 产物为预期的PBS. 运用差示扫描量热仪(DSC)及力学性能分析可得, 随着聚酯特性黏度的增大, 其熔融焓、结晶温度和结晶度都下降, 拉伸强度和断裂伸长率都增大.

**关键词:** 聚丁二酸丁二醇酯; 熔融缩聚; 合成工艺; 性能

**中图分类号:** TQ320.62      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2013)04-0019-05

## Synthetic Technology and Properties of Poly (butylene succinate)

XU Guohe, CHUAI Chengzhi, LIU Yu, LUO Si, WANG Zhe

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Poly (butylene succinate) (PBS) was synthesized by melting polycondensation from succinic acid with 1,4-butanediol. The research on the synthesis technology shows the optimal reaction conditions are: the molar ratio of SA to BD is 1 : 1.10, the esterification temperature maintains around  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , and the polycondensation temperature maintains around  $230\text{ }^\circ\text{C}$  with stannous chloride ( $\text{SnCl}_2$ ) and p-toluenesulfonate as catalysts. Under this condition, the product can get higher intrinsic viscosity with fewer side reactions. The IR spectra indicates the products are the expected polymers. Differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical property analysis show that with the increase of intrinsic viscosity of PBS, the crystallization temperature ( $T_c$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ) and crystallinity degree ( $X_c$ ) are decreased, while the tensile strength and elongation at break are increased.

**Key words:** poly (butylene succinate); melting polycondensation; synthetic technology; properties

随着化工行业的蓬勃发展, 高分子材料在人们的日常生活中发挥着越来越重要的作用<sup>[1-2]</sup>. 其中, 生物降解性能较好的高分子材料得到了人们的广泛关注. 脂肪族聚酯作为一种新的可生物降解材料具有良好的发展前景<sup>[3]</sup>. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为一种脂肪族聚酯材料, 与聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯等可生物降解材料相比, 它的原材料价格低廉, 且性能介于聚乙烯和聚丙烯材料等成型加工性能良好的塑料之间; 而且为可直接用于成型加工使用的塑料, 性价比较高. 其综合性能优良, 已成为可生物降解的脂肪

族聚酯高分子材料使用数量较高的一类<sup>[4]</sup>, 近年来, 已经得到了越来越多研究者<sup>[5-7]</sup>的青睐.

但是, 一般合成的PBS相对分子质量较低, 特性黏度低, 熔融指数高, 实际成型加工后的材料力学性能不足<sup>[8-9]</sup>; 并且, 目前学界对于PBS合成的最佳工艺条件依旧存在着分歧; 因此, 优化PBS的合成工艺, 得到高相对分子质量PBS合成条件, 具有重要的理论意义和实际价值. 本文采用熔融缩聚法合成PBS, 研究不同工艺条件下合成PBS的情况, 并对PBS进行性能表征.

收稿日期: 2012-12-13; 修回日期: 2013-02-21

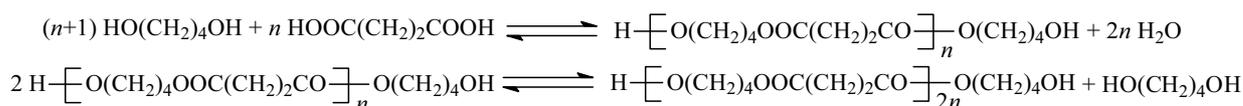
基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD24B01); 天津市技术开发工作扶持经费资助项目(yzk2011-07)

作者简介: 许国贺(1989—), 男, 河北人, 硕士研究生; 通信作者: 揣成智, 教授, chuai@tust.edu.cn.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料

1,4-丁二酸(AS),工业级,安徽安庆和兴化工有限责任公司;1,4-丁二醇(BD)、氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )、钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ )、草酸亚锡、三氧化二锑( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ),分析纯,天津市江天化工技术有限公司;对甲苯磺酸(P-TS),分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂.以上化学试剂均未进行进一步精制、纯化,直接



### 1.3 分析测试

特性黏度测试以三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )为溶剂,质量浓度为 0.16 g/dL,乌氏黏度计毛细管部分容积为 2 mL、毛细管内径 0.4 mm,测试温度为 25 °C.

副产物的气相色谱分析使用 GC-7960 型气相色谱仪(山东艾伦分析仪器有限公司).色谱柱为长 2 m、内径 3 mm 环形玻璃柱;柱温 240 °C;气化室及检测室温度 260 °C;  $\text{N}_2$  流量 60 mL/min;  $\text{H}_2$  流量 45 mL/min; 空气流量 500 mL/min.

红外光谱(FTIR)测试使用 FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司),以三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )为溶剂铺膜.

热性能测试使用 Q20 型差示扫描量热仪(美国 TA 公司).取 5 mg 样品在氮气保护下先以 20 °C/min 从室温上升至 150 °C,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 °C/min 降温至 20 °C,得到聚酯的结晶 DSC 曲线.再以 10 °C/min 从 20 °C 升至 150 °C,得到聚酯的二次升温 DSC 曲线.测试在氮气氛围中进行,氮气流量为 40 mL/min.

拉伸性能测试参照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸实验方法》,试样样条的标距为 25 mm,拉伸速率为 50 mm/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 醇酸比对聚合反应的影响

不同醇酸物质的量比与酯化率、产物特性黏度关系如图 1 所示.由图 1 可知:当醇酸比在 1.05~1.20 之间时,醇酸比与反应的表观酯化率呈正相关关系,表明在一定范围内提高反应的醇酸比能促进反应进行,提升反应的酯化率.另外,随着醇含量的增多,随

用于合成.

### 1.2 聚丁二酸丁二醇酯的合成

将一定量的丁二酸、丁二醇以及适量催化剂投入到四口烧瓶中,并打开搅拌装置,加热升温至酯化温度(130~170 °C).通过接收瓶收集酯化反应中产生的水,当出水量约为理论出水量的 95%时对体系进行升温,升至 200~240 °C,停止通氮气,抽真空至 50 Pa 以下,脱除小分子丁二醇.当反应物出现明显的韦森堡效应时,停止实验.化学反应方程式如下:

着缩合水流出的醇以及产生的副产物四氢呋喃(THF)就会增多,使得其表观酯化率超过 100%.随着醇酸比的增大,产物的特性黏度呈现先增大后减小的趋势,且当醇酸比为 1.10 时,产物的特性黏度最大.

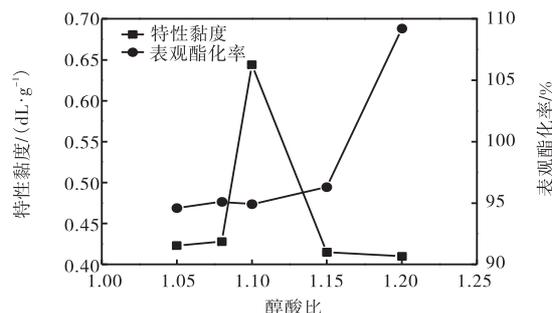


图 1 表观酯化率及产物特性黏度与醇酸比的关系

Fig. 1 Relationship between molar ratio of SA and BD and extend of esterification and the product viscosity

PBS 的合成是典型的酸醇缩聚反应.若醇酸比小于 1,会导致封端,造成第二步缩聚反应无法进行.醇酸比过小,反应速度较低,酯化率难以提高,不易制得高相对分子质量的产物.提高醇酸比有利于反应向正方向移动,从而能够加速反应的进行;但若醇酸比过大,反应中必然会有大量的醇被蒸出,不仅浪费原料、延长反应时间,而且影响产物的性能.因此,本实验中最佳醇酸比为 1.10.

### 2.2 酯化温度对聚合反应的影响

酯化温度对表观酯化率的影响见图 2.从图 2 中可以看出,随着酯化反应温度的上升(130~170 °C),表观酯化率呈上升趋势,说明温度的上升有利于酯化反应的进行.在反应过程中,反应速率受温度影响很大.其他条件相同时,温度越高,反应越迅速,且随着

反应温度的提高,反应易向正反应方向进行,使表观酯化率提高.在同一温度下,随着酯化时间的增大,表观酯化率也呈上升趋势.

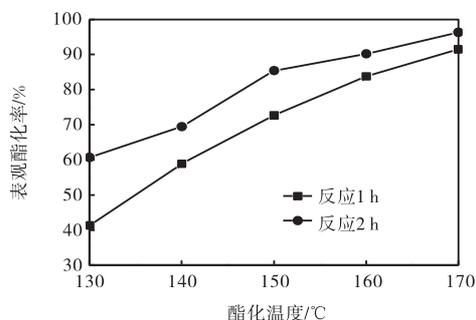


图2 表观酯化率与酯化温度的关系

Fig. 2 Relationship between extent of esterification and esterification temperature

酯化反应的进行时常会伴有副反应发生,有大量的四氢呋喃产生,同时,体系中的醇也会有部分随缩合水流失.图3为酯化温度与副反应程度及蒸出醇的含量的关系.从图3可以看出,随着酯化温度的提高,反应产生的副产物四氢呋喃的含量下降,这是因为酯化温度升高促进了酯化反应进行,减少了反应物和中间产物之间副反应的发生;另一方面,反应蒸出的丁二醇含量随温度的升高变化不大.

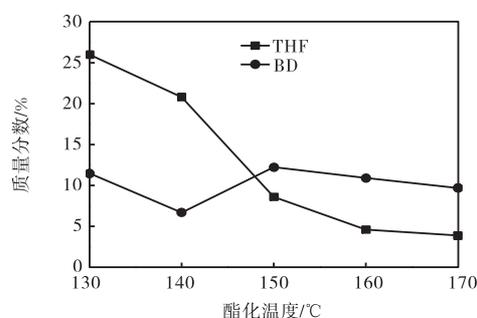


图3 冷凝液中 THF 和 BD 的质量分数与酯化温度的关系  
Fig. 3 Relationship between the content of THF and BD in the condensed liquid and esterification temperature

综合这几方面因素来看,在实验温度范围内,170 °C 是较为合适的酯化温度.

### 2.3 缩聚温度对聚合反应的影响

不同缩聚温度对应的产物的特性黏度如图4所示.由图4可以看出,产物的特性黏度随缩聚温度的升高而增加,但当缩聚温度为240 °C时,产物的颜色变黄.温度过低,会抑制反应速度的提升,使反应时间变长.升高温度能提高反应速度,有利于小分子的排出,促使反应向正向移动,但温度过高,会造成聚

酯热氧化等副反应,使产品的色泽变差.综上所述,230 °C 是合成高相对分子质量、颜色较白的 PBS 的最佳缩聚温度.

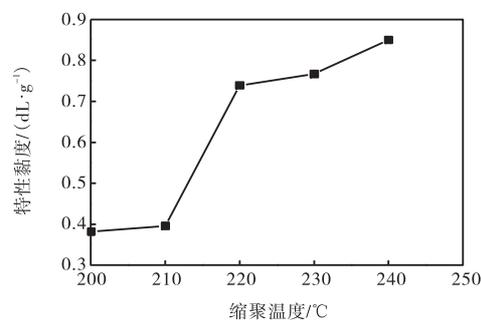


图4 产物特性黏度与缩聚温度的关系

Fig. 4 Relationship between product viscosity and polycondensation temperature

### 2.4 催化剂种类对聚合反应的影响

在 PBS 的合成反应中,催化剂对反应速率和产物颜色都有重要影响.实验中,催化剂的加入量为丁二酸物质的量的 0.05%. 不同催化剂体系对产物颜色的影响以及达到相同酯化率的时间和缩聚阶段收集相同量小分子的时间列于表1.

表1 不同催化体系对聚合反应的影响

Tab. 1 Effect of different catalytic systems on the polymerization reaction

催化体系	酯化时间/min	缩聚时间/min	产物颜色
Ti(OBu) <sub>4</sub>	131	152	发黄
草酸亚锡	174	297	白色
草酸亚锡 + Ti(OBu) <sub>4</sub>	131	270	白色
草酸亚锡 + Ti(OBu) <sub>4</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132	432	白色
SnCl <sub>2</sub> + 对甲苯磺酸	61	183	白色

由表1可知,酯化阶段催化效率最高的是 SnCl<sub>2</sub> 和对甲苯磺酸复合催化体系,缩聚阶段催化效率最高的是 Ti(OBu)<sub>4</sub>. 但是,反应中使用钛酸四丁酯作为催化剂时,产物颜色会变黄.

综合考虑,5种催化剂体系中最优的催化剂为氯化亚锡和对甲苯磺酸组合.

### 2.5 PBS 的红外光谱分析

图5为特性黏度 $[\eta]$ 为0.644 dL/g 的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的红外光谱图.从图中可以看出2949 cm<sup>-1</sup>处为脂肪族的 C—H 的伸缩振动吸收峰,1728 cm<sup>-1</sup>处为酯羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰,1165 cm<sup>-1</sup>处为酯基中的 C—O 的伸缩振动吸收峰,证明了酯基的存在.这3处为脂肪族聚酯的特征峰.谱图中没有出现其他杂峰,说明产物是很纯净的

聚丁二酸丁二醇酯. 另外, 在  $3\ 000 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  之间没有出现羧酸特征峰, 表明第一步酯化反应进行的很彻底, 预聚物两端基本没有羧基.

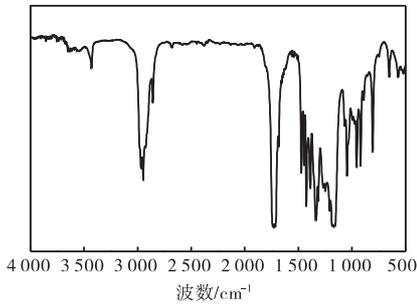
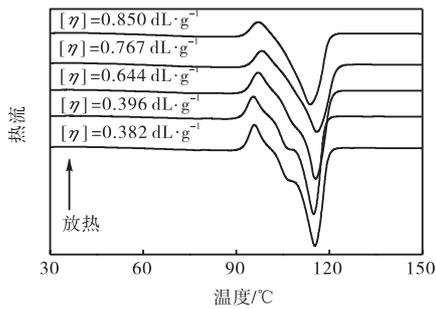


图 5 PBS 的红外谱图

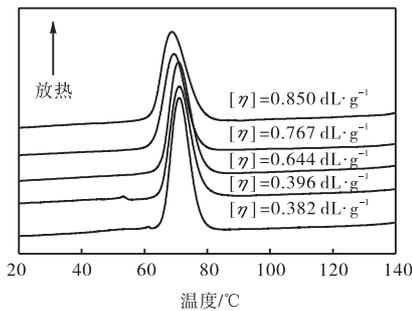
Fig. 5 IR spectrum of PBS

2.6 不同特性黏度的 PBS 的热性能分析

不同特性黏度的 PBS 的二次熔融曲线和结晶曲线如图 6 所示.



(a) 二次熔融曲线



(b) 结晶曲线

图 6 不同特性黏度的 PBS 的二次熔融曲线和结晶曲线

Fig. 6 Second heating and cooling curves of PBS with different viscosities

图 6(a) 是不同特性黏度的 PBS 的二次熔融曲线, 从图中可以看出, 其升温熔融曲线上在接近 PBS 熔点附近出现了放热峰, 说明在 PBS 熔融的过程中出现了二次结晶的现象. 第一次降温扫描时, 由于聚合物中存在部分链段未能形成晶核, 产生部分非结晶链段; 而在之后的升温扫描时, 在熔点以下时, 聚合

物中还存在结晶的晶区, 这些晶区可以作为那些未结晶链段结晶的晶核, 从而能在熔点附近温度下通过异相成核方式的结晶, 在 DSC 曲线上表现出小的放热峰. 由图 6(b) 可以看出, 随着特性黏度的增加, 升温曲线上的结晶峰减弱, 结晶温度逐渐升高, 这可能是由于 PBS 分子链变长破坏了分子链的规整性和结构性, 使 PBS 分子链不易规整堆砌, 二次结晶的部分就会减少, 需在更高的温度下才能结晶.

聚合物的结晶度通常可以用该物质的熔融焓与完全结晶聚合物的理论熔融焓的比值来表示, 而 PBS 的理论熔融焓为  $110.5\ \text{kJ/g}$ . 由此计算得到的数值与测得的热性能相关数值列入表 2 中.

表 2 PBS 的热性能和结晶性能

Tab. 2 Thermal and crystalline properties of PBS

特性黏度/( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	熔融焓/( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$
0.382	115.4	76.52	71.1
0.396	115.0	71.49	71.1
0.644	115.7	70.26	70.8
0.767	116.0	58.93	69.4
0.850	113.9	57.70	68.7

从表 2 可以看出, 随着产物特性黏度的增加, PBS 的熔融焓逐渐降低, PBS 的结晶度和结晶温度都大幅降低, 但熔点变化则没有规律. 由图 6(b) 可以看出, 随着特性黏度的增加, PBS 结晶峰的半峰宽逐渐增大, 说明 PBS 的结晶速率逐渐减慢. 这是因为, PBS 的特性黏度增加, 链段的运动能力降低, 限制了链段向晶核的扩散和规整堆砌, 导致 PBS 的结晶速度变慢, 结晶度降低. 而熔点变化比较复杂. 随着相对分子质量的提高, PBS 的熔点会增大; PBS 结晶度的降低又会使 PBS 熔点降低; 而当 PBS 在较低温度下结晶时, 分子链的活动能力较差, 形成的晶体较不完善, 完善程度的差别也较大, 这样的晶体将在较低的温度下被破坏, 使 PBS 熔点降低, 因此结晶温度的降低, 又会使 PBS 的熔点降低. 以上各方面的综合作用使不同特性黏度的 PBS 熔点的变化没有一定的规律.

2.7 不同特性黏度的 PBS 力学性能分析

不同特性黏度的 PBS 的力学性能见表 3. 由表 3 可知, 随着特性黏度的提高, PBS 的拉伸强度和断裂伸长率都逐渐升高. 由于特性黏度可以表征相对分子质量, 所以 PBS 的相对分子质量对其力学性能有很大影响, 当产物相对分子质量提高时, 力学性能也随之提升. 这是因为相对分子质量增大, 分子链变

长,这样会使分子间作用力增大,当材料受到拉伸作用而发生断裂时,就需要更大的外界拉力作用.而特性黏度的增加会导致材料的结晶度下降,使得材料的断裂伸长率上升.

表3 PBS的力学性能与特性黏度的关系

Tab.3 Relationship between mechanical properties and viscosity of PBS

特性黏度/(dL·g <sup>-1</sup> )	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0.423	35.94	12.20
0.428	37.47	13.99
0.644	38.20	18.61
0.739	40.68	20.20

### 3 结 论

(1)采用直接酯化方式通过熔融缩聚法合成聚丁二酸丁二醇酯,获得较高相对分子质量的PBS的最佳合成条件是:单体原料丁二醇与丁二酸的物质的量比为1.10;酯化阶段在氮气气氛下进行,反应温度控制在170℃;催化剂为氯化亚锡和对甲苯磺酸;缩聚阶段的反应需在真空条件下进行,反应温度控制在230℃.

(2)通过对PBS进行DSC分析可知,随着特性黏度的升高,PBS的熔融焓、结晶温度和结晶度都呈下降趋势.通过力学性能分析可知,随着聚酯特性黏度的增大,其拉伸强度和断裂伸长率都有所提升.

#### 参考文献:

[1] 徐永祥,徐军,孙元碧,等.聚(丁二酸丁二酯-co-丁二

酸丙二酯)的等温结晶行为研究[J].高分子学报,2006(8):1000-1006.

- [2] 张昌辉,寇莹,翟文举. PBS及其共聚酯生物降解性能的研究进展[J]. 塑料,2009,38(1):38-40.
- [3] 张世平,宫铭,党媛,等. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展[J]. 高分子通报,2011(3):86-93.
- [4] 张昌辉,赵霞,黄继涛. PBS基聚酯合成工艺的研究进展[J]. 塑料,2008,37(3):8-10.
- [5] Nakayama A, Kawasaki N, Aiba S, et al. Synthesis and biodegradability of novel copolyesters containing  $\gamma$ -butyrolactone units [J]. Polymer, 1998, 39(5): 1213-1222.
- [6] Schwach G, Coudane J, Engel R, et al. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(16): 3431-3440.
- [7] Okada M, Okada Y, Tao A, et al. Biodegradable polymers based on renewable resources: Polyesters composed of 1,4: 3,6-dianhydrohexitol and aliphatic dicarboxylic acid units [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(13): 2257-2265.
- [8] Papageorgiou G Z, Bikiaris D N. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates): A comparative study [J]. Polymer, 2005, 46(26): 12081-12092.
- [9] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1/2/3): 209-214.

责任编辑:周建军