

纳米 TiO_2 -TBOT 复合催化生物可降解 脂肪-芳香族共聚酯合成的研究

陈锡荣^{1,2}, 张伟², 闫一凡², 张艳霞², 张敬畅^{1*}

(1. 北京化工大学 现代催化研究所, 北京 100029; 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: 以 TiCl_4 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了纳米级的 TiO_2 , 并用 XRD 和 TEM 等手段进行了表征, 并以 TiO_2 -TBOT (钛酸四丁酯) 为催化剂, 1,4-丁二醇、己二酸和对苯二甲酸二甲酯为原料制备了聚己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物, 对共聚物的相对分子质量、断裂拉伸强度和断裂伸长率进行了测试, 以各反应的时间长短、共聚酯的分子量的高低和力学性能对催化剂性能进行了考察. 并采用堆肥埋片法, 以失重率作为降解性指标, 考察了含芳香组分为 40%、50% 和 60% 摩尔分数的三种共聚酯的生物降解性. 结果表明, 纳米 TiO_2 与 TBOT 的复合催化剂具有良好的催化性能, 当 TBOT/ TiO_2 比例为 1.2 时, 所制备共聚酯的重均分子量达到 82 000. 在脂肪族聚酯中引入摩尔分数为 40% ~ 60% 的芳香族组分, 所制备的共聚酯具有较好的力学性能和生物降解性; 且随着所含芳香组分的增多, 生物降解性变差.

关 键 词: 二氧化钛; 催化剂; 聚酯; 共聚酯; 生物降解

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

对降解性高分子材料的研究可追溯到 20 世纪 30 年代^[1], 但真正对降解性高分子材料的研究始于 20 世纪 70 年代, 由于脂肪族聚酯容易水解, 前人对脂肪族聚酯的生物降解进行了广泛深入的研究, 并在许多方面取得了进展, 一些脂肪族生物降解聚酯已实现商品化^[2], 如聚羟基丁酸酯 (P3HB)^[3,4]、聚己内酯 (PCL)^[5,6]、聚乳酸 (PLA)^[7,8] 和聚丁二酸丁二酯 (PBS)^[9,10]. 但这些脂肪族聚酯在物理性能或加工性能等方面存在不足^[2,11], 限制了它们的进一步应用, 如 P3HB 结晶度很高, 易脆易碎; PCL 的熔点约为 60℃, 使用范围有限, 并且加工过程易发生水解, 降低材料性能; PLA 降解速度相对较慢, 加工过程也可能发生水解, 影响材料性能; PBS 结晶度很高, 脆性高, 断裂伸长率较低. 20 世纪 80 年代后, 世界上一些大公司开始在脂肪族聚酯中引入一定量的芳香链段, 合成脂肪-芳香族共聚酯, 聚(己二酸丁二醇酯-co-对苯二甲酸丁二醇酯) [Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)], 简称为 P(BA-BT)] 就是这样的一种共聚酯, 该共聚酯既具有芳香族聚酯良好

的材料性能, 又具有脂肪族聚酯的生物降解性. 但由于使用钛酸四丁酯 (tetrabutylorthotitanate, 简称为 TBOT) 作为催化剂所制得的共聚酯分子量不高, 降低了共聚酯的使用性能, 所以共聚酯在使用时往往须进行增强改性.

纳米材料应用于聚合物的改性方面国内外已有大量报道, 但绝大部分是以先制成无机纳米颗粒, 再以纳米粒子的形式分散在聚合物中形成聚合物/无机纳米复合材料, 以提高耐热性等^[12~15]. 在聚合物后加工过程中, 仍存在下列问题: 一是均匀分散困难; 二是改性后的高分子材料性能提高不显著. 纳米 TiO_2 用于光催化领域的研究较多^[16,17], 但在聚酯缩聚催化方面的应用研究较少. 为此, 本文是以 TiCl_4 为原料, 用溶胶-凝胶法制备了可高度分散于 1,4-丁二醇的纳米级的 TiO_2 , 将其与 TBOT 作为催化剂在聚合物合成阶段同时加入, 合成了具有高相对分子质量的共聚酯 P(BA-BT), 该共聚酯显示了良好的力学性能, 初步研究表明, 纳米级的 TiO_2 起到了协同催化作用, 并研究了该共聚物的生物降解性能.

收稿日期: 2007-02-05; 修回日期: 2007-04-25.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技开发项目 (205081) 和国家教育部博士点基金 (20050010014).

作者简介: 陈锡荣, 男, 生于 1973 年, 博士生, 高级工程师, Tel: 010-59202503, E-mail: chenxirong@brici.ac.cn.

* 通讯联系人: Tel: 010-64434904, E-mail: zhangjel@mail.buct.edu.cn.

1 实验部分

1.1 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备纳米级 TiO_2

首先在 N_2 保护下称取一定量的 TiCl_4 , 制得含 HCl 1 mol/L 的 TiCl_4 水溶液, 置于密闭容器中. 使用时先稀释到一定浓度, 为保证均匀沉淀的条件, 必须加入适量已优选好的表面活性剂, 在室温磁力搅拌下加入 TiCl_4 溶液中, 常温下缓慢滴加一定量的氨水, 滴加速度约 2 mL/min, 搅拌速度 45 rpm, 调节 pH 在 4.0~9.0 之间, 并在室温下陈化 3~60 h, 制得不同浓度的水凝胶 (hydrogel). 将水凝胶经离心分离, 多次洗涤至无 Cl^- , 然后用定量无水乙醇分 3~5 次分别交换水凝胶的水. 每次以凝胶表面抽干为准, 得到 TiO_2 醇凝胶 (alcogel). 醇凝胶自然干燥后, 在 500 °C 下焙烧 1 h, 自然冷却, 即制得白色 TiO_2 纳米粉体.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试: 将制得的 TiO_2 纳米粉体, 用 DMAX-2400 型多相粉末衍射仪测定粒子的体相结构. 光源波长 1.5412 nm, 铜靶, 管电压 40.0 kV, 电流 100.0 mA.

TEM 测试: 将 TiO_2 分散水中并经超声分散, 用 HITACH-800 型电子显微镜测粒度及粒子的形貌.

1.3 催化剂性能的评价

以 TiO_2 -TBOT 为催化剂合成一种典型组成的 P (BA-BT) 共聚酯: 将 97.1 g (0.5 mol) 对苯二甲酸二甲酯 (dimethyl terephthalate, 简称为 DMT)、144.2 g (1.6 mol) 1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, 简称为 1,4-BD) 和一定量 TiO_2 -TBOT 催化剂加入到 500 mL 三口瓶中, 将反应物加热到 160 °C, 搅拌下反应 2~3 h, 待酯交换反应生成的甲醇完全蒸出后, 将 73.1 g (0.5 mol) 己二酸 (adipic acid, 简称为 AA) 加入到反应混合物中, 反应温度升到 180 °C, 反应约 3.5 h, 当酯化反应生成的水完全蒸出后, 开始缓慢抽真空, 将反应温度升到 265 °C, 抽出过量的 1,4-BD, 然后进一步抽真空到 60 Pa 以下, 进行缩聚反应 8 h, 得到缩聚产物. 将缩聚产物用氯仿溶解、过滤, 然后用甲醇沉淀滤液, 过滤, 并用去离子水洗涤滤物数次, 将滤物放入真空干燥箱内干燥 24 h, 即得提纯的 P (BA-BT) 共聚酯产品.

以合成共聚酯的分子量高低及力学性能大小来衡量催化剂的催化活性. 其中酯交换、酯化反应时间以分别生成馏分甲醇、水至生成全部甲醇、水的

时间来计算, 缩聚时间以缩聚开始至缩聚反应终点来计算, 此时反应物出现最大粘度 (此时分子量也是最大), 此后若反应继续则粘度将逐渐下降.

1.4 共聚酯性能的测试

共聚酯的相对分子质量及其分布测试: 采用美国 Waters 公司 208 型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪测试, 流动相为四氢呋喃, 流量为 1 mL/min, 检测器温度为 30 °C, 聚苯乙烯作为标准试样, 相对分子质量测定范围为 500~3 000 000.

共聚酯的力学性能测试: 采用深圳市新三思材料检测有限公司的 CMT-4204 型 SANS 微机控制电子万能材料试验机测试, 准确度为 0.5 级, 按照美国标准 ASTM D638—03《塑料抗拉特性的标准试验方法》进行测试, 测试速率 50 mm/min, 负荷量程 1 kN.

共聚酯的生物降解试验: 参照国家标准 GB/T 19277—2003《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解和崩解能力的测定》进行测试, 将共聚酯压制成 1.2 cm×2 cm、厚度约为 0.1 mm 的薄膜, 称重后埋入培养土中, 培养土为正常运行的城市垃圾需氧堆肥场经过 8~10 周曝气并过筛后的堆肥, 将其放入恒温箱中, 温度为 (58±2) °C, 定期取出试样, 洗净烘干后称样测定.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 粉体的物相与形貌

图 1 为采用 Sol-Gel 法制备的纳米 TiO_2 粒子经高温焙烧样品的 XRD 谱图. 由图可见, 经过热处理的粉体具有晶化较好的锐钛矿型 TiO_2 晶相, 峰型较宽, 其晶面间距为 3.52 (101), 1.89 (200) 和 2.38 (004). 说明经 500 °C 焙烧处理后所制得的 TiO_2 粉体仍为锐钛矿型, 且其晶型会更好, 未观察到 TiO_2

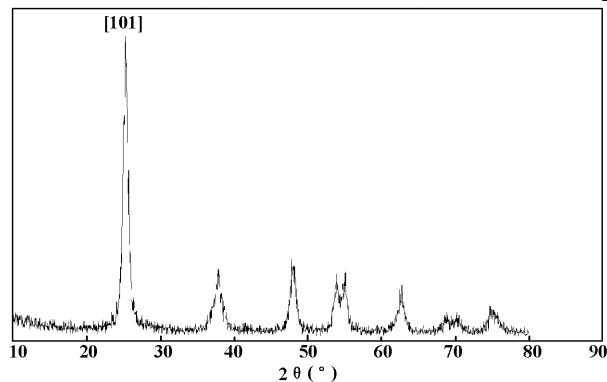


图 1 纳米 TiO_2 粉体样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of nanosized TiO_2 sample

锐态矿型向金红石型转化的现象^[18].

图 2 是 TiO₂ 粉体样品透射电镜照片. 可以看出, 所制备的纳米 TiO₂ 呈扁球形, 其粒径约为 20 ~ 30nm, 粒径分布较窄, 分散性较好, 仅有少量的团聚现象.

2.2 TiO₂-TBOT 对共聚酯合成反应的催化作用

为确定 TiO₂ 对反应的催化作用, 采用独立使用 TiO₂ 进行催化反应, 观察其单独作用时的催化效果; 再将 TiO₂ (相当于 0. 05% DMT) 与 TBOT (0. 07%) 一起进行催化反应; 再将 TBOT 加入量分别为(0. 08%)、(0. 12%) 进行催化反应, 将此四种催化效果相比较, 结果列于表 1, 所合成的共聚酯的性能指标列于表 2.

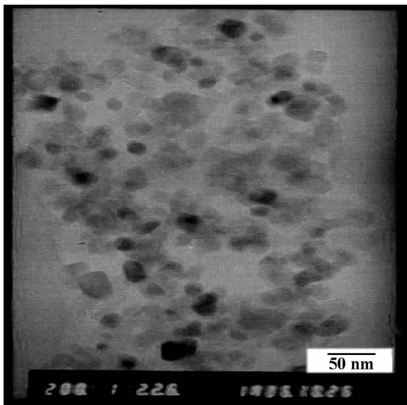


图 2 高温焙烧纳米 TiO₂ 样品的透射电镜照片
Fig. 2 TEM photograph of TiO₂ nano-particle treated at high temperatures

表 1 TiO₂ 与 TBOT 催化剂的催化作用比较
Tab 1 Comparing catalytic activity of TBOT with TiO₂

Catalyst	Transesterification	Esterification	Polycondensation
	time (h)	time (h)	time (h)
TBOT(0. 08%)	3. 5	3. 8	8. 8
TBOT(0. 07%) + TiO ₂ (0. 05%)	1. 5	2. 7	7. 8
TiO ₂ (0. 12%)	4. 8	3. 2	6
TBOT(0. 12%)	2	2. 6	9. 6

表 2 TiO₂ 与 TBOT 催化合成共聚酯性能比较
Tab 2 Properties of copolyesters prepared by TiO₂-TBOT catalyst

Catalyst	M _w ^{a)}	PD ^{b)}	Tensile stress at	Elongation
			break (MPa)	at break (%)
TBOT(0. 08%)	29000	2. 2	8	20
TBOT(0. 07%) + TiO ₂ (0. 05%)	70000	1. 8	21	840
TiO ₂ (0. 12%)	3800	1. 7	—	—
TBOT(0. 12%)	53000	2. 0	16	750

a) weight-average molecular weight of the synthesized copolyesters

b) polydispersities of the synthesized copolyesters

由表 1 和表 2 可见, 单独使用 TiO₂ 化合物作为催化剂时, 酯交换反应时间很长, 对缩聚反应催化作用不明显, 缩聚反应几乎没有进行, 所制备聚酯的重均分子量 M_w 仅为 3800; 当 TiO₂ 与 TBOT 复合使用时, 比单独使用 TBOT(0. 08%) 时的酯交换、酯化和缩聚反应时间都有所缩短, 即使比单独使用较大量 TBOT(0. 12%) 时酯交换和缩聚反应时间都要短, 酯化时间相近. 这主要是因为 TiO₂-TBOT 克服了由于 TBOT 的水解, 形成失去催化活性的不溶于二元醇的低聚物类, 而造成催化剂性能下降的问题, 由此可见纳米 TiO₂ 在此反应中为协同催化剂. 从表 2 可见, 采用 TiO₂ 与 TBOT 复合使用时, 由于

两者的协同效应, 复合的催化剂具有良好的催化性能, 所制共聚酯的 M_w 也获得了提高, 达到 70 000, 高于单独使用 TBOT(0. 12%) 时所制共聚酯的 M_w 53 000, 而分子量分布 PD 也变窄, 为 1. 8; 共聚酯的力学性能得到了提高, 断裂拉伸强度达到 21 MPa, 断裂伸长率达到 840%.

2.3 TBOT/TiO₂ 不同比例用量对催化剂性能的影响

本研究将 TiO₂ 与 TBOT 复合使用后, 不仅加快了缩聚反应速度, 而且增加了聚合产物的分子量, 另外, TiO₂ 的加入对酯交换和酯化反应都有一定促进作用, 对不同 TBOT/TiO₂ 配比的复合催化剂的催化性能的研究结果如表 3 所示.

表 3 TBOT/TiO₂ 催化剂不同配比对催化性能的影响
Tab 3 Catalytic activity of TBOT/TiO₂ catalyst with different TiO₂ contents

No.	TBOT/TiO ₂	Polycondensation	M _w	PD
		time(h)		
1	2.4	9.3	35000	3.2
2	1.5	6.8	67000	2.4
3	1.2	7.6	82000	1.9
4	0.6	7.7	52000	1.8

从表 3 的结果来看,当复合催化剂 TBOT/TiO₂ 比例用量由 2.4 下降至 1.5 时,在缩聚时间减少的情况下,制备的聚酯的重均分子量由 35 000 上升至 67 000,PD 由 3.2 降低到 2.4,当 TBOT/TiO₂ 比为 1.2 时,虽然缩聚时间比 TBOT/TiO₂ 比为 1.5 时的要略有增加,但所制备的共聚酯的重均分子量可达到 82 000,分子量分布为 1.9,此时复合催化剂的催化性能最优.

2.4 共聚酯的生物降解性

在脂肪族聚酯引入芳香组分后,一方面改善了共聚酯的热性能和力学性能,另一方面削弱了它的生物降解性.研究表明^[19]含对苯二甲酸酯(BT)摩尔分数为 40%~60%的共聚酯具有生物降解性,因此将厚度大约为 0.12 mm、大小为 1.2 cm×2 cm 的含芳香族组分分别为 40% (M_w = 5.4 × 10⁴)、50% (M_w = 4.8 × 10⁴)、60% (M_w = 4.0 × 10⁴)的共聚酯薄膜进行了堆肥降解实验,采用试样的失重率作为降解性指标,考察了共聚酯中对苯二甲酸酯含量对共聚酯生物降解性的影响,实验结果见图 3.

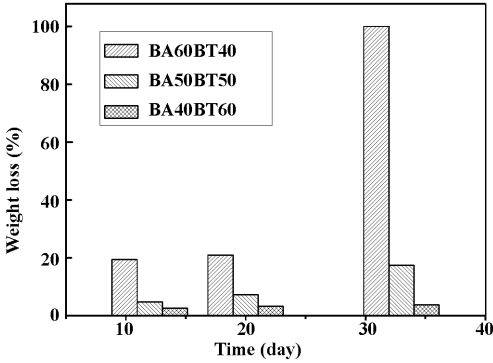


图 3 不同对苯二甲酸酯含量共聚酯的失重率

Fig. 3 Mass loss of copolyesters with various terephthalate contents.

BA60BT40 represents a copolyester component with 60% molar adipic acid and 40% molar terephthalic acid.

从图 3 可以发现,随共聚酯中对苯二甲酸酯(BT)含量的增加,共聚酯的失重率下降,降解速率

变慢.含 BT 摩尔分数为 40% 的共聚酯表现出了良好的生物降解性,在埋片 20 d 后,降解速率发生急剧的增长,在 33 d 时已完全分解;但随着 BT 组分的增加,共聚酯降解性下降,含 BT 摩尔分数为 60% 的共聚酯降解性较差.这主要是因为共聚酯中的己二酸酯(BA)链段比 BT 链段更易降解,而含 BT 组分越多,其 BT 链段就越长,BA 链段就越短,共聚酯的降解性就越差;反之当 BA 链段越长时,共聚酯的降解性就越好^[20].由于 Adipic/DMT 的投料组成与所制备共聚酯的实际脂肪/芳香含量相近^[20],因此可根据 Adipic/DMT 的投料组成来合成一定脂肪/芳香组成的共聚酯,该共聚酯既有一定力学性能、又具有较好的降解性.

3 结 论

3.1 单组分 TiO₂和单组分 TBOT 对共聚酯的缩聚的催化活性小,反应时间长,而 TiO₂-TBOT 复合催化剂克服了 TBOT 水解导致的催化性能下降,提高了复合催化剂的催化活性.

3.2 当 TBOT/TiO₂摩尔比例用量为 1.2 时,复合催化剂的催化性能最优,所制备的共聚酯的重均分子量达到 82000,分子量分布为 1.9.

3.3 含对苯二甲酸酯摩尔分数为 40%~60% 的聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)共聚酯是一种既有一定力学性能,又具有一定生物降解性的高分子材料,随着脂肪族-芳香族共聚酯中对苯二甲酸酯含量的增加,共聚酯的生物降解性下降.

参考文献:

[1] Sun Jing-min (孙静珉). Polyester Technology (聚酯工艺)[M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press. (化学工业出版社), 1985
[2] Y. Doi (土肥義治), A. Steinbüchel (A 斯泰因比歇尔). “Biopolymers, volume 4, In: Polymers III: applications and commercial products”(生物高分子,第 4 卷,聚酯Ⅲ——应用和商品)[M], Chen. Guo-qiang

- translator(陈国强主译). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2004, 1~7
- [3] Huang Fa-rong(黄发荣), Chen Tao(陈涛), Shen Xue-ning(沈学宁). Recycle Use of Polymer Materials (高分子材料的循环利用) [M], Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000
- [4] Sharma R, Ray A. *J. Macromol Sci. Rev. Macromol Chem. Phys.* [J], 1995, **C35**(2): 327~359
- [5] Bastioli C. *Polym. Degrad Stab.* [J], 1998, **59**: 263~272
- [6] Mochizuki M, Hirano M, Kanmari Y, *et al. J. Appl. Polym. Sci.* [J], 1995, **55**: 289~296
- [7] Lunt J. *Polym. Degrad Stab.* [J], 1998, **59**: 145~152
- [8] Torres A, Li S M, Roussos S, *et al. Appl. Environ Microbiol.* [J], 1996, **62**: 2 393~2 397
- [9] Fujimake T. *Polym. Degrad Stab.* [J], 1998, **59**: 209~214
- [10] Park Y H, Cho C G. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2001, **79**(11): 2 067~2 075
- [11] Amass W, Amass A, Tighe B. *Polym. Int.* [J], 1998, **47**(2): 89~114
- [12] Vollenberg P H T, Heikens D. *Polymer* [J], 1989, **30**(9): 1 656~1 662
- [13] Furuichi N, Kurokawa Y, Fujita K, *et al. J. Mater. Sci.* [J], 1996, **31**: 4 307~4 310
- [14] Jimenez G, Ogata N, Kawashi H, *et al. J. Appl. Polym. Sci.* [J], 1997, **64**(1): 2 211~2 220
- [15] Shang S W, Williams J W, S derholm K J M, *et al. J. Mater. Sci.* [J], 1995, **30**: 4 323~4 334
- [16] Wu Shu-xin(吴树新), Yin Yan-hua(尹燕华), Ma Zhi(马智), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(3): 167~171
- [17] Li Xin-ping(李新平), Liu Jian-jun(刘建军), Xu Dong-sheng(徐东升), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 355~359
- [18] Zhang Jing-chang(张敬畅), Cao Wei-liang(曹维良), Yu Ding-xin(于定新), *et al. J. Inorg Mater. (China)* (无机材料学报) [J], 1999, **14**(1): 29
- [19] Chen Xi-rong(陈锡荣), Chen Wei(陈伟), Zhang Jing-chang(张敬畅), *et al. Petrochemical Technology (China)* (石油化工) [J], 2006, **35**(4): 356~360
- [20] Xirong Chen, Wei Chen, Jingchang Zhang, *et al. J. Appl. Polym. Sci.* [J]. 2007, **104**(4): 2 643~2 649

Synthesis Study of Biodegradable Aliphatic-Aromatic Copolyesters with Nano TiO₂ -TBOT Catalyst

CHEN Xi-rong^{1,2}, ZHANG Wei², YAN Yi-fan², ZHANG Yan-xia², ZHANG Jing-chang¹

(1. Institute of Modern Catalysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Research Institute of Chemical Industry of Sinopec, Beijing 100013, China)

Abstract: Nanosized TiO₂ was prepared from TiCl₄ by sol-gel method. The structural properties of the particles were characterized by means of XRD and TEM techniques. Aliphatic-aromatic copolyesters based on butanediol, adipic acid and terephthalic acid were synthesized by condensation in TiO₂-TBOT catalyst. Weight-average molecular weight and some properties were measured to explain the catalyst activity of TiO₂-TBOT. Biodegradation behaviors of the copolyesters were tested by composting with weight loss rate. It can be concluded that the molecular weight and material properties of the copolyester were enhanced by using TiO₂-TBOT catalyst, and weight-average molecular weight of the copolyester exceeds 80000 with the composite catalyst as the optimum molar ratio of n (TBOT)/n (TiO₂) is 1.2. And within a range of approximation 40%~60 mol% terephthalic acid in the acid components such as copolymers showed good biodegradability and material properties and better degradability depended on the lower aromatic composition.

Key words: Titanium dioxide; Catalyst; Polyester; Copolyester; Biodegradation