

功能材料

POM-ILs 的制备及其在聚混合二元酸乙二醇酯合成中的应用

王雪健, 徐铁军*, 郭立颖*, 孙营晰

(沈阳工业大学 石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 制备了以 Sn、Fe、Ti、Zn 为配位金属的 Keggin 型单取代多金属氧酸盐离子液体 (POM-ILs) 催化剂, 利用 FTIR、XRD、SEM、EDS 及 TGA 对催化剂进行了表征和测试, 将其用于催化混合二元酸二甲酯 (DBE) 与碳酸乙烯酯 (EC) 反应合成聚混合二元酸乙二醇酯 (PDBE), 考察了不同配位金属对 POM-ILs 催化活性的影响。采用 FTIR、GPC、TGA、DSC 和微机控制电子万能试验机对 PDBE 进行了测试, 并对 PDBE 的酶降解性能进行了测试。结果表明, Sn 单取代的锌钨酸盐离子液体 [Bmim]₆ZnW₁₁SnO₃₉(H₂O) 的催化性能最优, 在 $n(\text{EC}) : n(\text{DBE}) = 1.5 : 1$ 、反应时间 5 h、温度 215 °C、催化剂用量为总原料质量的 1.1% 的条件下, PDBE 预聚物选择性为 57.85%, 收率为 54.76%。在反应时间 3.5 h、反应温度 220 °C 的最佳条件下, 制备的 PDBE 特性黏数达到 0.591 dL/g, 拉伸强度为 33.4 MPa, 断裂伸长率为 17.9%; 数均相对分子质量为 14433, 重均相对分子质量为 33429, 平均相对分子质量为 70859, 多分散性指数 (PDI) 为 2.3161。当添加质量浓度为 1.2 g/L 固化脂肪酶 435 的磷酸盐缓冲溶液降解至质量剩余率为 2%~3% 时, PDBE 需 28 d, 而聚丁二酸乙二醇酯需 30 d。

关键词: 多金属氧酸盐; 离子液体; 催化剂; 尼龙酸; 聚混合二元酸乙二醇酯; 生物可降解聚酯; 功能材料
中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 08-1737-08

Preparation of POM-ILs and their application in synthesis of polyglycol mixed dibasic acid ester

WANG Xuejian, XU Tiejun*, GUO Liying*, SUN Yingxi

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, Liaoning, China)

Abstract: Mono-substituted polyoxometalate ionic liquids (POM-ILs) catalysts of Keggin-type with Sn, Fe, Ti and Zn as coordination metals were prepared, characterized and analyzed by FTIR, XRD, SEM, EDS and TGA. The POM-ILs were then applied to catalyze the synthesis of polyglycol mixed dibasic acid ester (PDBE) from dimethyl dibasic acid (DBE) and ethylene carbonate (EC), with the influence of different coordination metals on their catalytic activity evaluated. Product PDBE was further characterized by FTIR, GPC, TGA, DSC and microcomputer control electronic universal testing machine, and assessed for its enzymatic degradation performance. The results showed that Sn mono-substituted zinc tungstate ionic liquid [Bmim]₆ZnW₁₁SnO₃₉(H₂O) exhibited the best catalytic performance. Under the optimum conditions of $n(\text{EC}) : n(\text{DBE}) = 1.5 : 1$, reaction time 5 h, reaction temperature 215 °C, catalyst dosage being 1.1 % of the total mass of raw materials, the selectivity and yield of PDBE prepolymer were 57.85% and 54.76%. Under the optimum polycondensation conditions of reaction time 3.5 h, reaction temperature 220 °C, the PDBE obtained showed an intrinsic viscosity of 0.591 dL/g, a tensile strength of 33.4 MPa, an elongation at break of 17.9%, a relative number-average molecular mass of 14433, a relative weight-average molecular mass of 33429, an average relative molecular mass of 70859, and a polydispersity index (PDI) of 2.3161. When the phosphate buffer solution of Novozymes immobilized lipase 435 with a mass concentration of 1.2

收稿日期: 2023-09-25; 定用日期: 2023-11-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230811

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278271)

作者简介: 王雪健 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 3464890353@qq.com。联系人: 徐铁军 (1967—), 男, 教授, E-mail: xtjtlit@126.com; 郭立颖 (1981—), 女, 教授, E-mail: lyguo1981@163.com。

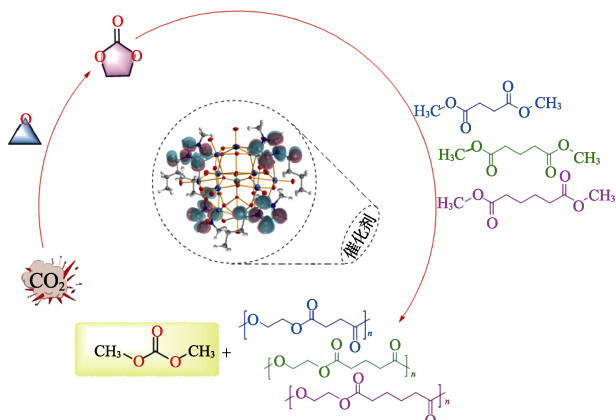
g/L was added to degrade to a mass residual rate of 2%~3%, PDBE took 28 d, while poly(ethylene succinate) (PES) took 30 d.

Key words: polyoxometalates; ionic liquids; catalysts; nylon acid; polyglycol mixed dibasic acid ester; biodegradable polyesters; functional materials

聚丁二酸乙二醇酯 (PES) 是一种可生物降解高分子材料^[1]。据相关文献报道^[2-3], 相近碳链聚二元酸乙二醇酯 (如聚戊二酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇酯) 也具有可生物降解性, 而且其他性能也与 PES 相近。随着己二酸需求的增加, 生产己二酸的副产物尼龙酸 (DBA, 又称混合二元酸, 即丁二酸、戊二酸、己二酸、硝酸的混合物) 也随之增多, 但目前市场对其应用有限, 附加值不高^[4]。利用尼龙酸甲酯化合成混合二元酸二甲酯 (DBE) 并进一步制备一种可生物降解的聚酯——聚混合二元酸乙二醇酯 (PDBE, 即 PES、聚戊二酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇酯的混合物), 不仅为副产物尼龙酸的开发利用提供了一个新的研究方向, 还可以提供一种与 PES 性能相近的新型可降解材料。PDBE 与 PES 相比, 生物可降解性和热稳定性十分接近, 相对分子质量略小、玻璃化转变温度 (T_g) 较低, 还具有较好的柔韧性和延展性。另外, PDBE 的生产原料之一碳酸乙烯酯 (EC) 是由 CO_2 与环氧乙烷 (EO) 合成制备^[5-9], 该路线不仅具有很高的经济效益和社会效益, 也很好地响应了中国提出的“碳达峰”、“碳中和”的发展目标。

据相关文献报道^[10-11], 用于催化酯交换反应的商用催化剂中, 大部分为传统的有机碱类或离子树脂催化剂, 一般都存在选择性欠佳、难以回收利用、热稳定性不良等弊端。离子液体与杂多酸结合形成的杂多酸离子液体具有较好的催化性能^[12-13], 尤其是在反应活性和循环使用方面优势明显。

本文拟制备一系列多金属氧酸盐离子液体 (POM-ILs) 催化剂, 并将其应用于催化 DBE 与 EC 反应合成的工艺路线中。PDBE 的工艺合成路线如下所示。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ (AR)、PES, 上海麦克林生化科技股份有限公司; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、无水硫酸钛、三氯化铁、苯酚、四氯乙烷、EC(质量分数 99%)、磷酸盐缓冲溶液(PBS, $\text{pH}=7.4$ (无菌过滤))、[Bmim]Cl (质量分数 97%), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; NaOH、KOH, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 诺维信固化脂肪酶 435 (Novozym 435), 诺维信(中国)生物技术有限公司; 盐酸(质量分数 36%), 沈阳东兴试剂厂; 三氯化铝、二氯化锌, AR, 沈阳市远东试剂厂; 尼龙酸(丁二酸、戊二酸、己二酸、硝酸的质量分数分别为 19%、48%、30%、3%), 工业级, 辽阳金兴化工厂; 按文献[14]方法由尼龙酸甲酯化制备 DBE。

1836/0.8 mm 型乌氏黏度计, 合肥申谊玻璃制品有限公司; MAGNA-IR750 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Nicolet Instrument 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; GC9790 plus 气相色谱仪, 浙江福立分析仪器股份有限公司; SU 8220 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; XFlash 630M 型 X 射线能谱分析仪 (XPS), 德国 Bruker 公司; DSC822e 型差示扫描量热仪 (DSC), 瑞士 Mettler Toledo 公司; HCT-4 型热重分析仪 (TGA), 北京恒久实验设备有限公司; CMT-6104 型微机控制电子万能试验机 (CMT), 深圳市新三思材料检验有限公司; Agilent 1260 型凝胶渗透色谱仪 (GPC), 美国 Agilent 公司; SHA-CA 型水浴恒温振荡器, 常州市江南实验仪器厂。

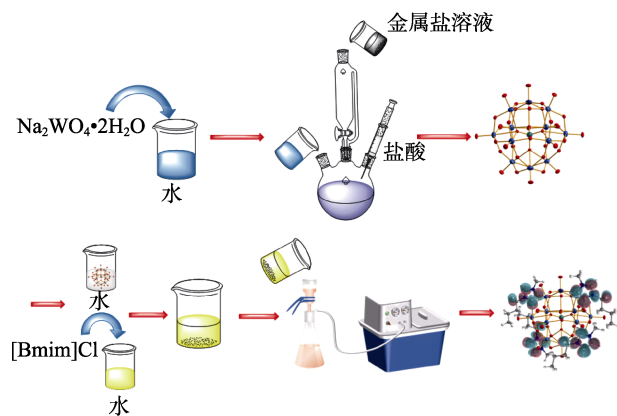
1.2 方法

1.2.1 催化剂制备

称取 18.14 g (0.055 mol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 100 mL 蒸馏水中, 80 °C 下冷凝回流并用盐酸调节 pH 为 6, 得到钨酸钠水溶液; 将 25 mL 蒸馏水溶解 1.49 g (0.005 mol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液缓慢滴加至上述 Na_2WO_4 水溶液中, 滴加完毕后, 于 80 °C 反应 0.5 h, 用盐酸调节 pH 为 3, 再缓慢滴加 25 mL 蒸馏水溶解 1.80 g (0.005 mol) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液,

滴加完毕后于 80 °C 反应 2 h, 冷却至室温, 制得 Keggin 型金属单取代多金属氧酸盐 (简称杂多酸盐)。

称取 9.00 g (0.0025 mol) 杂多酸盐置于烧杯中, 再将 6.00 g (0.01 mol) 的 [Bmim]Cl 溶于 25 mL 蒸馏水后缓慢滴入, 立即有大量絮状沉淀析出, 在冰箱冷藏静置 12 h。经减压过滤, 滤饼用蒸馏水洗涤 3 次, 于 70 °C 真空干燥 8 h, 得到终产物锌系杂多酸离子液体, 记为 [Bmim]₆ZnW₁₁SnO₃₉(H₂O)。用 25 mL 蒸馏水分别溶解 0.005 mol Zn(NO₃)₂·6H₂O、Fe₂(SO₄)₃·3H₂O、无水硫酸钛的溶液替换 25 mL 蒸馏水溶解 1.80 g (0.005 mol) SnCl₄·5H₂O 的溶液, 制备其他多金属氧酸盐离子液体, 记为 [Bmim]_xZnW₁₁MO₃₉(H₂O) (x=6~8, M=Fe、Sn、Ti、Zn)。多金属氧酸盐离子液体 (POM-ILs) 的制备过程示意图如下所示。



1.2.2 催化剂性能评价

以 1.2.1 节制备的 POM-ILs 为催化剂, 催化 DBE 与 EC 反应合成 PDBE。具体评价条件和过程如下:

(1) 酯交换反应。称取 45.96 g (0.30 mol) DBE 和 31.70 g (0.36 mol) EC, 将其混合后加入四口烧瓶中, 再加入占原料总质量 1% (0.78 g) 的 POM-ILs, 开始机械搅拌, 氮气保护。然后缓慢升温至 210~220 °C, 反应 4~5 h, 反应过程中分离并收集碳酸二甲酯 (DMC)。反应结束后, 减压蒸馏 1.5 h 除去未反应的单体, 得到 PDBE 预聚物。用气相色谱仪检测馏出产物的纯度并计算 DBE 转化率、DMC 选择性和收率^[14]。

(2) 缩聚反应。将上述 PDBE 预聚物进行抽真空减压 (300 Pa 以内), 在温度 210~220 °C 下反应 3~4 h, 得到聚合产物, 然后用苯酚与四氯乙烷 (质量比为 1:1) 将其溶解, 再用甲醇沉淀, 于 70 °C 真空干燥后得到淡黄色弹性固体 PDBE (除去催化剂和未反应原料的质量)。

1.2.3 酯交换反应条件优化

经 1.2.2 节评价本文制备的 4 种 POM-ILs, 以最佳 POM-ILs 为催化剂, 对酯交换反应进行条件优化。

设计四因素三水平的正交实验, 考察了温度 (A)、投料比 [n(EC):n(DBE), B]、催化剂用量 (催化剂占原料总质量的百分数, C)、反应时间 (D) 对 PDBE 预聚物收率 (Y, %)、DMC 选择性 (S, %) 的影响, 从而确定最佳的工艺参数。正交实验因素水平设计如表 1 所示。

表 1 正交实验因素与水平表
Table 1 Orthogonal experimental factors and level table

水平	因素			
	A 温度/°C	B 投料比	C 催化剂用量/%	D 时间/h
1	210	1.0 : 1	0.9	4.5
2	215	1.5 : 1	1.1	5.0
3	220	2.0 : 1	1.3	5.5

1.2.4 缩聚反应条件优化

对缩聚反应条件的考察中, 首先在反应温度 210 °C 下, 考察反应时间 (2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h) 对 PDBE 特性黏数的影响; 其次在反应时间为 3.5 h 的条件下, 考察反应温度 (210、215、220、225、230 °C) 对 PDBE 特性黏数的影响。

1.2.5 实验数据处理

采用气相色谱仪分析馏出物成分, 并通过峰面积归一化法得到馏出物中 DMC 生成量 (g) 和 DBE 未反应量 (g)。POM-ILs 性能评价的实验数据处理如公式 (1)~(3) 所示:

$$Y / \% = \frac{\text{DMC生成量}}{\text{DMC理论生成量}} \times 100 \quad (1)$$

$$X / \% = \frac{\text{DBE加入量} - \text{DBE未反应量}}{\text{DBE加入量}} \times 100 \quad (2)$$

$$S / \% = \frac{Y}{X} \times 100 \quad (3)$$

式中: Y 为 DMC 的收率, 即 PDBE 预聚物的收率, %; X 为混合二元酸二甲酯的转化率, %; S 为反应的选择性, %。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 表征: 采用溴化钾压片法进行测试, 扫描波数范围 3500~500 cm⁻¹, 分辨率 0.4 cm⁻¹, 扫描次数 40 次。XRD 表征: 操作电压 45 kV, 电流 40 mA, 放射源 Cu K_α (λ=0.15406 nm), 扫描范围 2θ=5°~80°, 扫描速率为 1.2 (°)/min。SEM 及 EDS 表征: 对样品目标部位进行点扫描分析 (深度约为 1 μm), 加速电压为 0~20 keV。TGA 测试: 称取样品质量 10 mg, 程序设定升温范围为 25~600 °C, 升温速率为 5 °C/min。DSC 测试: 程序控制温度范围设定为 -40~120 °C, 升温速率为 10 °C/min。CMT (电子万能试验机分析) 测试: 将压制的样条裁成 50 mm×4 mm×1 mm 的试样条, 设置拉伸速率为 20 mm/min。GPC 测试:

流速 0.6 mL/min, 柱温 30 °C, 检测器温度 33 °C。

生物降解性能测试:将 PDBE 热压成厚度为 1 mm 的膜, 裁剪成 1 cm×1 cm 薄膜样品, 将样品准确称重后放入离心管中并标记好, 加入质量浓度为 1.2 g/L 的 Novozym 435/PBS 溶液, 在 37 °C 的水浴恒温振荡器中以 150 r/min 的振荡速率降解, 每 48 h 取出试样进行干燥称重, 然后重新加入 Novozym 435/PBS, 直到降解结束(质量剩余率为 2%~3%)。采用同样方法, 以 PES 为对比进行降解实验。

特性黏数测试:采用 30 mL 苯酚与四氯乙烷(质量比为 1 : 1)溶解 0.3 g 的 PDBE, 在温度 25 °C 下, 利用内径为 0.8 mm 的乌氏黏度计测试 t_0 和 t , 再通过公式(4)~(6)计算 PDBE 的 $[\eta]$ 。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{1/2}}{\rho} \quad (6)$$

式中: η_r 为相对黏度; η 为 PDBE 溶液的动力黏度; η_0 为相同温度下溶剂的动力黏度; t_0 为测定纯溶剂黏度时间, s; t 为测定 PDBE 溶液黏度时间, s; η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏数, dL/g; ρ 为所配 PDBE 溶液质量浓度, g/dL。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 4 种 POM-ILs 的 FTIR 谱图。

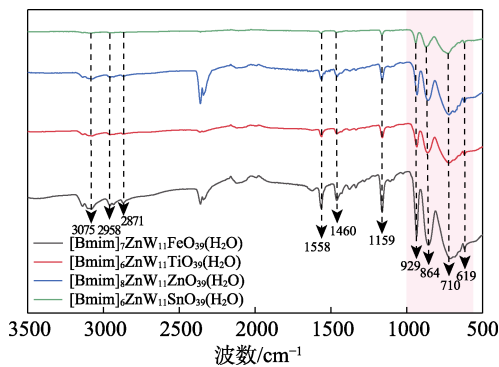


图 1 4 种 POM-ILs 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of 4 kinds of POM-ILs

由图 1 可知, 3075 cm^{-1} 处为咪唑阳离子上的 C—H 键的吸收峰, 2958 和 2871 cm^{-1} 处为甲基、亚甲基上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1558 cm^{-1} 处为咪唑环的骨架振动吸收峰, 1460 cm^{-1} 处为甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1159 cm^{-1} 处为咪唑环的伸缩振动吸收峰, 说明 POM-ILs 具有咪唑骨架结构; 在 1000~600 cm^{-1} 区间内表现出较强的 Keggin 杂多酸

特征吸收峰, 分别在 929 cm^{-1} 处出现中心位金属—O_a 反对称伸缩振动吸收峰、864 cm^{-1} 处 W=O_d 反对称伸缩振动吸收峰、710 cm^{-1} 处 W—O_b—W 反对称伸缩振动吸收峰和 619 cm^{-1} 处的 W—O_c—W 反对称伸缩振动吸收峰, 说明锌系杂多酸离子液体 Keggin 型特征结构保持良好, 与文献报道相符^[15-17], 由此初步推断制备的 POM-ILs 是目标产物。

2.2 XRD 分析

图 2 为 4 种 POM-ILs 的 XRD 谱图。

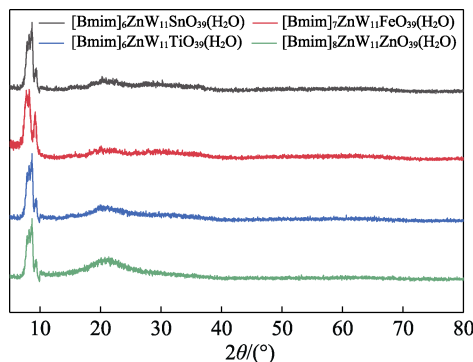


图 2 4 种 POM-ILs 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of 4 kinds of POM-ILs

由图 2 可知, $2\theta=5^\circ\sim 10^\circ$ 处为 Keggin 型结构的特征衍射峰^[18], 说明样品具有 Keggin 型杂多酸特征结构。在 $2\theta=5^\circ\sim 10^\circ$ 、 $17^\circ\sim 22^\circ$ 处对应的是多金属氧酸盐结构的特征衍射峰, 说明 Keggin 结构没有被破坏, 与文献报道相符^[19-20], 证明 POM-ILs 制备成功。

2.3 热稳定性分析

图 3 为 4 种 POM-ILs 的 TGA 曲线。

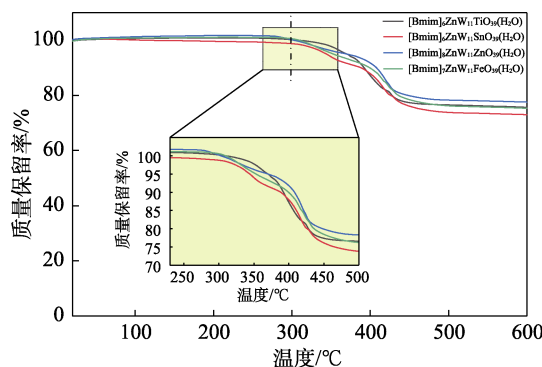


图 3 4 种 POM-ILs 的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of 4 kinds of POM-ILs

由图 3 可知, 温度从室温升至 300 °C 时, 4 种 POM-ILs 基本都没有失重; 当温度升至 395 °C 时, 失重明显, 这是由催化剂结构中的有机阳离子和杂多酸阴离子的分解所造成的; 继续升温至 600 °C 时, 催化剂失重趋于稳定, 质量几乎无明显变化。说明 4 种 POM-ILs 均具有良好的热稳定性, 可以满足催化合成 PDBE 反应温度的要求。

2.4 SEM 和 EDS 分析

图 4 为 $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 在不同放大倍数下的 SEM 图和 EDS 图。

由图 4a~e 可知, $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 易团聚且表面粗糙, 这是由经过离子液体修饰后的杂多酸离子液体中阴阳离子间的作用力较大造成的, 而

普通 Keggin 型杂多酸表面光滑, 说明杂多酸离子液体制备成功。

由图 4f 可知, 离子液体阳离子和各元素都在 $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 结构中, 可进一步说明杂多酸离子液体制备成功。

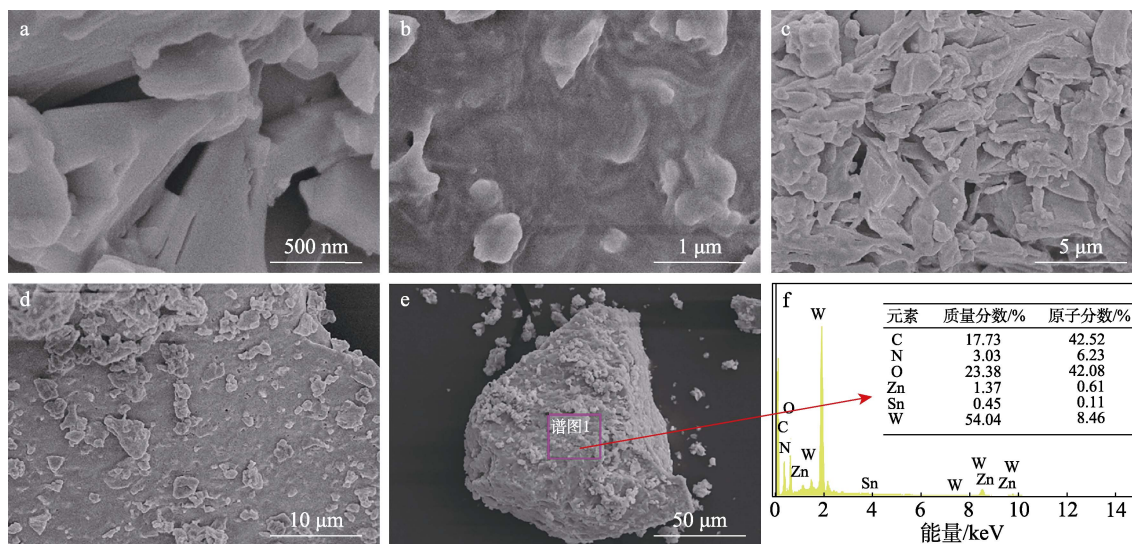


图 4 $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 的 SEM (a~e) 与 EDS 图 (f)

Fig. 4 SEM images (a~e) and EDS spectrum (f) of $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$

2.5 催化剂类型对催化性能的影响

表 2 为多种类型催化剂催化 EC 与 DBE 反应合成 PDBE 的性能对比。序号 1~5 为购买的催化剂, 序号 6~8 为本文依据文献[21-23]报道所制备的催化剂, 序号 9~12 为本文 1.2.1 节制备的 POM-ILs 催化剂, 反应条件为 $n(\text{EC}) : n(\text{DBE}) = 1.2 : 1$, 催化剂用量为原料总质量的 1.0%, 第 1 步酯交换反应温度为 210~220 °C, 反应时间为 4~5 h, 第 2 步缩聚反应温度为 210~220 °C, 反应时间为 3~4 h, 压力为 300 Pa 以内。

表 2 催化剂的催化性能
Table 2 Catalytic performance of catalysts

编号	催化剂	DMC 选择性/%	DBE 转化率/%	收率/%
1	NaOH	25.98	90.10	23.41
2	KOH	24.89	86.71	21.58
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	22.56	74.25	16.75
4	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	27.70	76.33	21.14
5	$[\text{Bmim}]\text{Cl}$	18.29	67.58	12.36
6	$[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$	35.98	88.18	31.73
7	$[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$	33.35	81.69	27.24
8	$[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$	37.94	89.12	33.81
9	$[\text{Bmim}]_7\text{ZnW}_{11}\text{FeO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	36.83	80.55	29.67
10	$[\text{Bmim}]_8\text{ZnW}_{11}\text{ZnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	36.02	86.13	31.02
11	$[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{TiO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	44.19	92.28	40.78
12	$[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$	48.36	90.07	43.56

由表 2 可知, 在设定的反应条件下, 本文制备的 4 种 POM-ILs 催化性能普遍高于传统碱性催化剂 (NaOH、KOH)、传统催化剂 $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$]、弱碱性 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) 与酸性离子液体 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$) 催化剂。这是因为, 传统离子液体中缺少活性位点, 导致在酯交换反应过程中的催化效果并不理想。其中, 催化性能最优的是 $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$, 4 种 POM-ILs 不同配位金属的催化活性依次为: $\text{Sn} > \text{Ti} > \text{Zn} > \text{Fe}$ 。

2.6 催化过程工艺参数的优化

表 3 为以 $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 为催化剂的酯交换反应正交实验结果。

由表 3 可知, 温度、投料比、催化剂用量和时间 4 个因素对 DBE 与 EC 反应生成 PDBE 预聚物收率的影响程度分别为: 投料比 > 时间 > 温度 > 催化剂用量。4 个因素对该反应选择性 (S , %) 影响程度分别为: 投料比 > 温度 > 时间 > 催化剂用量。因此, 对该反应影响最大的因素为投料比, 其次为时间、温度, 影响最小的因素为催化剂用量。随着投料比的增加, 反应的收率和选择性均先增加后减小, 其原因是在高温条件下会活化 EC 中亚甲基上的氢与 DBE 上的甲氧基发生反应, 生成副产物甲醇, 过量的 EC 使副反应的甲醇量增多, 导致 DBE 的量消耗过多, 使反应选择性下降, 因而, 该反应最佳投料

比为 $n(\text{EC}) : n(\text{DBE})=1.5 : 1$ ；当反应温度升高时， $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 催化该反应的收率和选择性也逐渐增加，但继续升高温度，会使副产物甲醇的含量增加，从而降低产物收率和反应选择性，故催化该反应的最佳反应温度为 215 °C；随着实验过程的进行，当反应时间过长时，导致 EC 在高

温下自聚以及副反应增加，从而导致其预聚物的收率和选择性下降，故最佳酯交换时间为 5.0 h；催化剂用量对预聚物的收率和选择性影响较小，虽然催化剂用量为原料总质量的 1.3%比 0.9%用量下的催化性能好，但会导致副反应加剧且会增加成本，因此，分析数据可得催化剂的最佳用量为原料总质量的 1.1%。

表 3 酯交换反应正交实验结果
Table 3 Orthogonal experiment results of transesterification reaction

编号	因素				Y/%	S/%
	A 温度/°C	B 投料比	C 催化剂用量/%	D 时间/h		
1	1	1	1	1	30.11	35.83
2	1	2	2	2	47.83	50.67
3	1	3	3	3	45.67	49.32
4	2	1	2	3	39.18	46.42
5	2	2	3	1	45.73	50.51
6	2	3	1	2	50.19	54.89
7	3	1	3	2	38.22	42.34
8	3	2	1	3	47.63	52.72
9	3	3	2	1	40.36	46.81
K1	123.61/135.82	107.51/124.59	127.93/143.44	116.20/135.15		
K2	135.10/151.82	141.19/153.90	127.37/143.90	136.24/147.90		
K3	126.21/143.87	136.22/151.02	129.62/142.17	132.48/148.46		
k1	41.20/45.27	35.84/41.53	42.64/47.81	38.73/44.38		
k2	45.03/50.61	47.06/51.30	42.46/47.97	45.41/49.30		
k3	42.07/47.29	45.41/50.34	43.21/47.39	44.16/49.49		
R	3.83/5.34	11.22/9.77	0.75/0.58	6.68/5.11		

综上所述可知， $[\text{Bmim}]_6\text{ZnW}_{11}\text{SnO}_{39}(\text{H}_2\text{O})$ 作为催化剂催化 DBE 与 EC 反应合成 PDBE 的最佳工艺条件为：温度 215 °C (A2)，投料比为 1.5 : 1 (B2)，催化剂用量为 1.1% (C3)，时间 5.0 h (D2)。在此条件下，PDBE 的预聚物收率为 54.76%，选择性为 57.85%。

图 5 为在缩聚反应中，反应时间和反应温度对 PDBE 特性黏数的影响。

由图 5a 可知，PDBE 的 $[\eta]$ 随着缩聚反应时间的延长先增加后减小；当缩聚反应时间为 3.5 h 时， $[\eta]$ 达到最大值，为 0.552 dL/g，随着反应时间的继续延长， $[\eta]$ 降低。这是由于 PDBE 的缩聚反应是可逆反应，随着反应时间的增加，PDBE 会发生降解，因此导致 $[\eta]$ 减小。

由图 5b 可知，PDBE 的 $[\eta]$ 随着缩聚反应温度的提高先升后降；当温度为 220 °C 时， $[\eta]$ 达到最大值，为 0.591 dL/g。这是由于缩聚反应是可逆反应，缩聚温度过高导致在催化剂作用下 PDBE 降解，并且该反应在长时间高温与高真空下会出现交联现象，对反应继续进行不利。

综上所述，在反应时间为 3.5 h，反应温度为 220 °C 的最佳缩聚反应条件下， $[\eta]$ 达 0.591 dL/g。

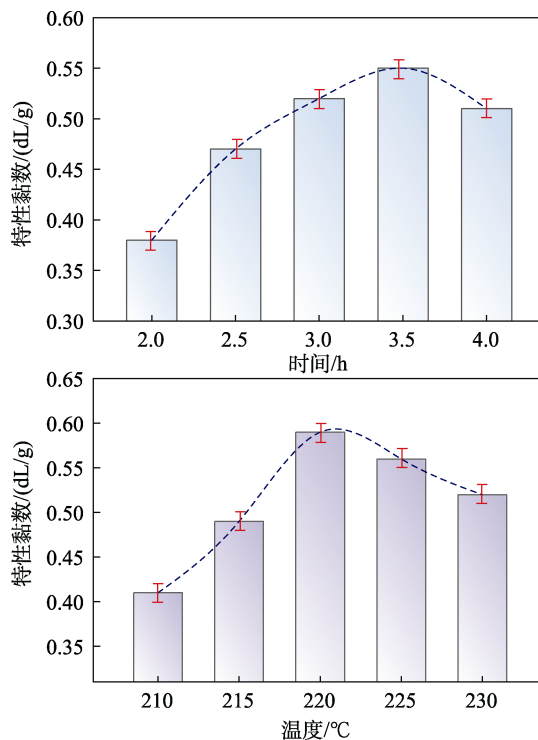


图 5 缩聚反应时间 (a) 和温度 (b) 对 PDBE 特性黏数的影响

Fig. 5 Effects of polycondensation time (a) and temperature (b) on intrinsic viscosity of PDBE

2.7 PDBE 的 FTIR 分析

图 6 为 PDBE 的 FTIR 谱图。由图 6 可知, 2955 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1725 cm^{-1} 处为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1382 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动吸收峰, 1248 、 1125 与 1035 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰。综上所述, 产物峰形、出峰位置与相关文献基本一致^[24], 说明该聚合产物为 PDBE。

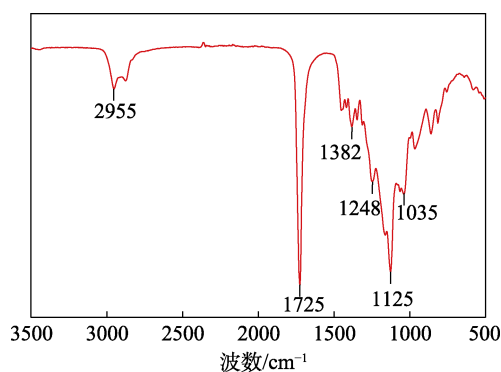


图 6 PDBE 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectrum of PDBE

2.8 PDBE 的性能分析

2.8.1 热稳定性和热性能分析

图 7 为 PDBE 热稳定性能及热性能测试结果。

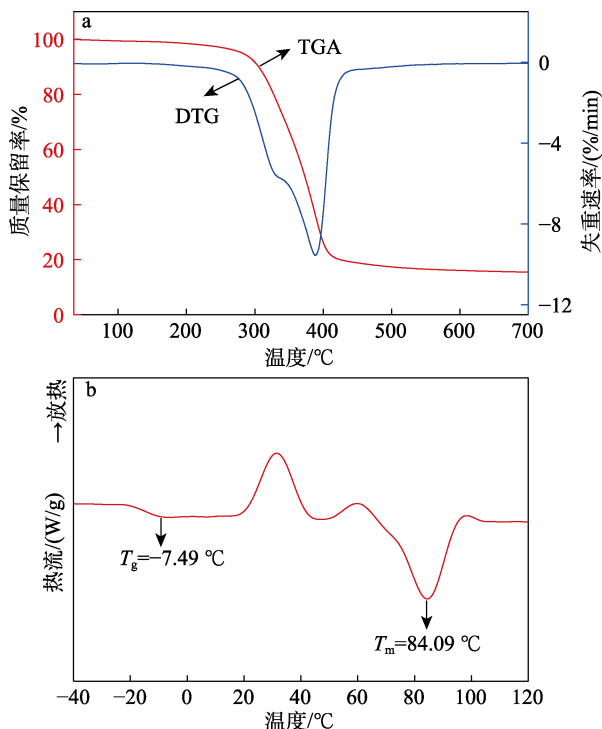


图 7 PDBE 的 TGA 与 DTG (a) 及 DSC 曲线 (b)
Fig. 7 TGA and DTG (a) and DSC (b) curves of PDBE

由图 7a 中 TGA 曲线可知, 从室温升温至 $291\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PDBE 的质量基本没有变化, 说明 PDBE 在 $291\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内具有良好的热稳定性; 在 $291\sim 411\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PDBE 质量损失明显, 这是由于温度太高且 PDBE 被炭化

分解造成的; 在 $411\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PDBE 的质量没有明显变化。由此可知, 温度达到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 PDBE 已完全分解; 由 DTG 曲线可知, PDBE 的热分解速率最低温度为 $388\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 热失重速率最大。

由图 7b 可知, PDBE 的玻璃化转变温度 ($T_g = -7.49\text{ }^{\circ}\text{C}$) 相对较低, 其高分子链较柔顺, 与相关文献报道基本一致^[25]; PDBE 的结晶熔融温度 ($T_m = 84.09\text{ }^{\circ}\text{C}$) 略低纯的 PES ($104.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[26], 这是因为, 聚合产物中含有少量该副反应产生的 EC 自聚物, 导致聚合产物的结晶完善程度相对较差, 但较低的 T_m 有利于聚酯材料的成型加工。

2.8.2 力学性能分析

图 8 为 PDBE 拉伸性能测试结果。

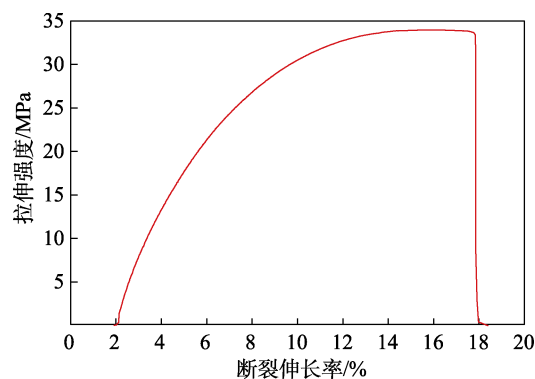


图 8 PDBE 的拉伸应力-应变曲线
Fig. 8 Tensile stress-strain curve of PDBE

由图 8 可知, PDBE 的拉伸强度为 33.4 MPa , 断裂伸长率为 17.9% , 完全可以用作通用塑料^[27]。

2.8.3 相对分子质量分析

经 GPC 测定和计算, 在最佳工艺条件下合成的 PDBE 的数均相对分子质量 (M_n) 为 14433 , 重均相对分子质量 (M_w) 为 33429 , 平均相对分子质量 (M_z) 为 70859 , 其对应的多分散性指数 (PDI) 为 2.3161 , 表明 PDBE 完全可以应用于制造业等领域。

2.8.4 生物降解性能分析

图 9 为 PDBE 和 PES 的酶解测试结果。

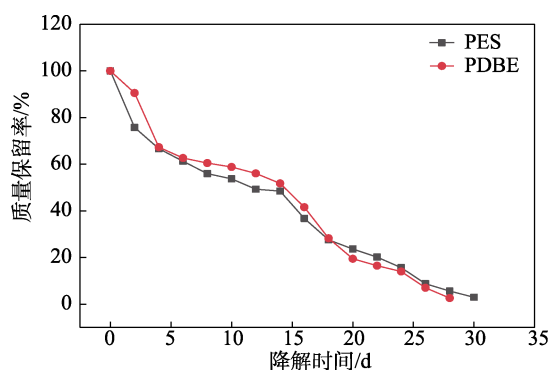


图 9 PDBE 与 PES 的酶降解性能
Fig. 9 Enzymatic degradation performance of PDBE and PES

由图 9 可知, PDBE 和 PES 的酶降解趋势非常相近, 曲线近乎重合。当质量剩余为 2%~3%时, PES 降解时间为 30 d, 而 PDBE 降解时间需 28 d。因此, PDBE 具有良好的可生物降解性能。

3 结论

(1) 成功制备出了 Keggin 型单取代 POM-ILs, 其中, 催化 DBE 与 EC 的酯交换反应中, 效果最佳的催化剂为 [Bmim]₆ZnW₁₁SnO₃₉(H₂O)。

(2) 以 [Bmim]₆ZnW₁₁SnO₃₉(H₂O) 为催化剂, DBE 与 EC 的酯交换反应的最佳工艺条件为: 投料比 $n(\text{EC}) : n(\text{DBE}) = 1.5 : 1$, 反应时间为 5 h, 反应温度 215 °C, 催化剂用量为原料总质量的 1.1%。在此条件下, PDBE 的预聚物选择性 57.85%, 收率 54.76%。

(3) 最佳的缩聚反应条件为: 反应时间 3.5 h, 反应温度 220 °C。在此条件下, PDBE 的特性黏数达到最大值 (0.591 dL/g); 拉伸强度可达 33.4 MPa, 断裂伸长率为 17.9%; 数均相对分子质量为 14433, 重均相对分子质量为 33429, 平均相对分子质量为 70859, PDI 为 2.3161; 在质量浓度为 1.2 g/L 的固化脂肪酶 435/PBS 的降解作用下, 28 d PDBE 的质量剩余率为 2%~3%。

利用己二酸生产过程中产生的副产物尼龙酸合成了 PDBE, 其主要性能与 PES 相近, 在可降解材料领域具有应用前景。

参考文献:

- [1] JING X J, QIU Z B. Influence of thermally reduced graphene low-loadings on the crystallization behavior and morphology of biodegradable poly(ethylene succinate)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1): 498.
- [2] WU X F (吴晓峰), ZHAO J B (赵京波), YANG W T (杨万泰). Synthesis of degradable poly(diethylene glycol adipate) with high molecular weight[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学学报), 2001, 28(4): 23-26.
- [3] WU H N (武慧娜). Synthesis, structure and properties of novel biodegradable ethylene glycol-succinic acid-adipic acid copolymer and its homopolymer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2012.
- [4] YU J Z (于金珠). Comprehensive utilization of by-product mixed dibasic acid and glutaric acid in adipic acid production[J]. *Liaoning Chemical Industry* (辽宁化工), 1992, 21(3): 39-46.
- [5] ZHANG B, ZHANG L, WU Q H, *et al.* Efficient heterogeneous functionalized polymer ionic liquid catalyst for the synthesis of ethylene carbonate *via* the coupling of carbon dioxide with ethylene oxide[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(39): 20506-20515.
- [6] LU X B, FENG X J, HE R. Catalytic formation of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture with tetradentate Schiff-base complexes as catalyst[J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 234(1/2): 25-33.
- [7] LU X B, HE R, BAI C X. Synthesis of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture in the presence of bifunctional catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2002, 186(1/2): 1-11.
- [8] NORTH M, VILLUENDAS P, YOUNG C. A gas-phase flow reactor for ethylene carbonate synthesis from waste carbon dioxide[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(43): 11454-11457.
- [9] LIU Z H (刘足利). Study on synthesis process of mixed dibasic acid dimethyl (or dioctyl) ester[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology (南京理工大学), 2008.
- [10] ZENG J B, LI Y D, LI W D, *et al.* Synthesis and properties of poly(ester urethane)s consisting of poly(L-lactic acid) and poly(ethylene succinate) segments[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1706-1711.
- [11] MA K (马楷), LIU S Y (刘绍英), WANG G Y (王公应). Coupling reaction of dimethyl succinate and ethylene carbonate over metal ethyl acetoacetate complexes[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2013, 30(6): 624-627.
- [12] HUDDIESTON J G, ROGERS R D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction[J]. *Chemical Communications*, 1998, 16: 1765-1766.
- [13] BRENNER J F, BLANCHARD L A, BECKLAN E J, *et al.* Ionic liquids[J]. *Nature*, 1999, 28: 399.
- [14] HAO Q Q, ZHANG T T, ZHU J H. Discussion on product yield and selectivity of complex reaction system[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(7): 1535-1538.
- [15] JI Y, SHEN L P, WANG A X, *et al.* Electrocatalytic performance of carbon supported Pd catalyst modified with Keggin type of Sn-substituted polyoxometalate for formic acid oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 82-88.
- [16] JIANG Z Z, WANG H Y, SHAN L N, *et al.* Preparation of temperature-controlled heteropolyacid ionic liquids and their application for synthesis of diphenyl carbonate[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 153(5): 1308-1318.
- [17] WANG B (王斌), WU Y G (乌英嘎), LIU Z L (刘哲林), *et al.* Photocatalytic activity of Keggin type polyoxometalates XW₁₂O₄₀ⁿ⁻ (X=P⁵⁺, Si⁴⁺, B³⁺, Zn²⁺) toward degradation of methyl orange[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2018, 39(5): 1003-1008.
- [18] POPA A, SASCA V, STEFANESCU M, *et al.* The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2006, 71(3): 235-249.
- [19] YAN X H, ZHU P L, FEI J B, *et al.* Self-assembly of peptide-inorganic hybrid spheres for adaptive encapsulation of guests[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(11): 1283-1287.
- [20] KIM H J, JEON Y K, PARK J I, *et al.* Heterocycle-modified 12-tungstophosphoric acid as heterogeneous catalyst for epoxidation of propylene with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 378: 232-237.
- [21] GUO J (郭娇). Chemical depolymerization of polyester materials catalyzed by [Bmim]Cl•FeCl₃ and DBU-based ionic liquids[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2019.
- [22] CHEN M (陈敏), ZHANG C Y (张春燕), YUAN X H (袁新华), *et al.* Synthesis of 1,2-benzoacenequinone catalyzed by ionic liquid [Bmim]Cl-AlCl₃ ionic liquid[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2008, 25(1): 54-56, 61.
- [23] GUO J P (郭建平), HUANG X Y (黄雪原), YIN D L (尹笃林). *In-situ* polymerization of MMA in lewis acidic ionic liquid [Bmim]Cl-ZnCl₂ was studied[J]. *Applied Chemistry* (应用化学), 2008(6): 685-688.
- [24] MA K, LIU S Y, YAO J, *et al.* Synthesis of polyethylene succinate prepolymer and dimethyl carbonate catalyzed by metal acetate[J]. *Applied Chemistry*, 2010, 11: 1276-1281.
- [25] ZENG J B, WU F, HUANG C L, *et al.* Urethane ionic groups induced rapid crystallization of biodegradable poly(ethylene succinate)[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(8): 965-968.
- [26] MA K (马楷), LIU S Y (刘绍英), WANG G Y (王公应). Research progress in synthesis of poly(ethylene glycol succinate) [J]. *China Plastics* (中国塑料), 2012, 26(5): 1-6.
- [27] SUN J (孙杰), XIA Y X (夏云霞), LIU J L (刘俊玲), *et al.* Synthesis of poly(ethylene-succinate)[J]. *Synthetic Chemistry* (合成化学), 2007(2): 173-175, 211.