

功能化离子液体催化对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的聚合反应

宋 昊, 胡霄雪, 刘佳梅, 夏春谷¹⁾

(中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州, 730000)

摘 要: 以对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)为原料, 采用离子液体为催化剂, 在无溶剂体系中合成聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET). 实验结果指出, 当原料配比 $n(\text{EG}): n(\text{DMT}) = 2: 1$, 反应温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 离子液 LMS-4 的用量为 3.5% (g/g DMT) 时, 聚合物产率可达到 94.1% , 分子量 M_w 保持在 2000 左右. 底物配比和催化剂用量等因素对产物分子量有一定影响. 同时, 对可能发生的反应历程进行了推测.

关 键 词: 离子液体; 催化; 聚合; 聚对苯二甲酸乙二醇酯

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是重要的合成纤维原料之一, 在塑料以及其它工业领域都有着重要的用途. 目前, 合成 PET 的主要方法分为对苯二甲酸(PTA)与乙二醇(EG)的直接酯化法和对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇的酯交换法. 催化剂是 PET 聚酯生产的重要环节, 目前在 PET 的催化聚合体系中主要使用锑系、锆系、钛系等金属催化剂. 锑系催化剂应用最为广泛, 但对人体健康不利, 存在污染环境的问题; 锆系催化剂较温和、稳定, 但活性低且价格昂贵; 钛系催化剂催化活性较高, 但非常容易产生副反应, 使得聚酯品质恶化. 同时, 金属系催化剂也普遍存在对聚合底物的纯度要求高, 反应需在高温高压的条件下进行等缺陷^[1]. 因此, 寻找一种新型的环境友好的催化剂, 实现 PET 聚酯生产的高效化和绿色化, 已成为国内外研究的一个热点问题.

近几年来, 离子液体越来越广泛地被认为是一种对环境友好的溶剂或催化剂. 作为催化剂, 已经很好地实现了一些重要的均相催化反应, 如烷基化、酰基化、缩合等^[2~6]. 虽然将离子液体作为催化剂催化各种化学反应还存在一些局限性: 如对离子液体的毒性缺乏了解且成本较高等, 但离子液体已经显示出在催化反应中潜在的极大的应用前景. 目前, 国内外将离子液体应用于聚合反应领域的报道均是关于将离子液体作为溶剂体系方面的研

究^[7], 而使用离子液体做催化剂的聚合反应目前还鲜有报道. 本文利用几种室温离子液体, 催化对苯二甲酸二甲酯与乙二醇发生缩聚反应, 成功获得了粘性聚合产物聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET). 详细考察了催化剂、离子液体、底物、温度以及其可能的反应历程.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酸二甲酯(DMT), 市售化学纯; 乙二醇(EG)、甲醇等均为市售分析纯.

仪器: Bruker IFS 120HR 型红外光谱仪; 色谱联用色谱 Agilent 6890N/5973N GC-MS; 凝胶色谱仪 Waters Alliance(2695) HPLC.

1.2 离子液体催化剂

所用离子液体 LMS-2、LMS-4、Lpys-4、LMIBM-2 等均为自制. 制备方法参照文献^[8~11]. LMS-4: 甲基丁烷磺酸基咪唑对甲苯磺酸盐; IR(LF): ν_3 446, 3 151, 3 110, 2 953, 2 874, 1 684, 1 599, 1 572, 1 495, 1 457, 1 251, 1 171, 1 125, 820, 680; DSC-TG(N_2 , $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$): Td $311.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. LMS-2: 甲基丁烷磺酸基咪唑三氟甲磺酸; IR(LF): ν_3 442, 3 159, 3 119, 2 965, 1 718, 1 647, 1 575, 1 459, 1 280, 1 226, 1 169, 1 030, 760, 640, 518; DSC-TG(N_2 , $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$): Td $353.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. LPys-4: 甲

收稿日期: 2008-06-02; 修回日期: 2008-08-04.

基金项目: 国家杰出青年科学基金(No. 20625308)资助项目.

作者简介: 宋 昊, 女, 生于 1979 年, 助理研究员.

1) 通讯联系人: E-mail: cgxia@lzb.ac.cn

基丁烷磺酸基吡啶对甲苯磺酸盐；IR (LF)： ν_3 134, 3 066, 2 929, 2 872, 1 635, 1 600, 1 489, 1 416, 1 349, 1 238, 1 172, 1 123, 824, 779, 678；DSC-TG(N₂, 10 °C/min)：Td 291.2 °C. LMIBM-2：甲基丁基咪唑三氟甲磺酸盐；IR (LF)： ν_3 154, 3 116, 2 966, 2 939, 2 878, 1 574, 1 467, 1 431, 1 385, 1 285, 1 225, 1 163, 1 031, 849, 756, 640；DSC-TG(N₂, 10 °C/min)：Td 379.4 °C.

1.3 反应和分析

聚合反应采用无溶剂体系：在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 0.05 mol DMT，于 150 °C 加热成熔融状态；将离子液溶于乙二醇，滴加于 150 °C 熔融状态的 DMT 中，搅拌反应 6.5 h，反应一定时间后抽真空以除去未参加反应的底物.

产物分离：用甲醇反复清洗产物，可溶出离子液和小分子量产物，得到乳白色的粘性固体. 产品使用红外光谱仪测定其 IR 吸收谱图，与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚酯谱图吻合.

分子量测定：产品溶于三氯甲烷，采用凝胶色

谱仪测定 Mw/Mn，流动相为三氯甲烷，标样聚苯乙烯.

产物收率计算： $\frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$ ，实际产量

为反应结束，经提纯后实际收得 PET 聚合物产量，理论产量为假设底物完全发生聚合反应后应得的聚合物产量.

2 结果与讨论

2.1 不同离子液种类对聚合反应的影响

离子液 LMS-2 和 LMIBM-2 在相同反应条件下稳定性较差，溶液体系易氧化，反应后期呈深棕色，生成产物聚合度低，分子量小，呈棕黄色凝胶状，不能形成固体聚合产物. 说明阴离子为三氟甲磺酸的离子液体稳定性明显弱于阴离子为对甲苯磺酸的离子液. 对于所需温度较高的反应体系，选择阴离子为对甲苯磺酸的离子液体作为催化剂较为适合.

表 1 离子液体种类对聚合反应的影响

Table 1 Effects of ionic liquids on the polymerization of PET

Ionic Liquids	Yield(%)	Mw/ Mn	D	The characters of product
LMS-4	94.1	1985/1836	1.08	milky-white solid
LPys-4	87.4	1862/1737	1.07	milky-white solid
LMS-2	45.1	—	—	Brown-yellow gel
LMIBM-2	40.8	—	—	Brown-yellow gel

2.2 底物配比对聚合反应的影响

固定底物 DMT 用量为 0.05 mol，LMS-4 用量为 3.5% (g/gDMT)，选择不同底物配比的乙二醇进行聚合反应. 反应结果如图 1 所示.

当 EG 和 DMT 摩尔比为 1：1 时，聚合反应无法进行，而随着摩尔比由 1：1 升至 2：1，PET 的产率不断升高，这说明乙二醇过量有利于聚合反应的进行. 但是，随着反应体系中乙二醇含量增加至超过 2：1 后，PET 产率无明显提高，而同时大量过量的乙二醇会在离子液体的催化下自聚生成聚乙二醇，所以底物配比也不易过高，实验表明 EG 和 DMT 的摩尔比为 2：1 时为该聚合反应的最佳底物配比.

2.3 催化剂用量对聚合反应的影响

当 LMS-4 用量为 1.5%、2.5% 时，PET 产率明显不足，而催化剂用量的提高并不能保证产率的持续升高，因此 3.5% 是一个比较合适的催化剂用量.

2.4 反应过程高真空度保持时间对聚合反应的影响

在实验过程中发现，常压反应条件下，产物中会残留有少量未反应的底物 DMT；而在反应末期，通过对反应体系适当抽真空，则能够除去未彻底反

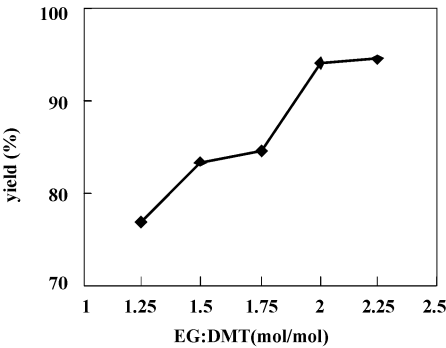


图 1 底物摩尔比对反应产率的影响
Fig.1 Effect pf EG/DMT mol ratio on product yield

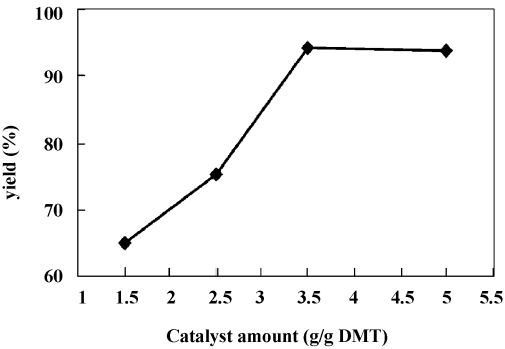


图 2 催化剂用量对反应产率的影响
Fig. 2 Effect of the dosage of catalyst on product yield

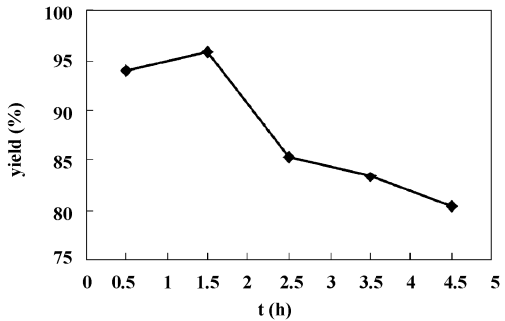


图 3 反应中高真空度保持时间对反应产率的影响
Fig. 3 Relation between the reaction time under high vacuum and product yield

应的底物 DMT 和过量的乙二醇. 经过一定时间的高真空度反应过程后, 产物中检测不到 DMT 的残留, 说明在反应后期进行抽真空除去残留的未反应底物是较为简便和可行的产物提纯方法. 但是反应期间高真空度保持时间过长, 在反应未进行完全时进行抽真空操作, 会抽离出部分底物, 造成损失, 从而导致不必要的产率损失. 因此, 抽真空时间保持在反应结束前 0.5-1.5 个小时为宜.

2.5 反应温度对聚合反应的影响

由于 DMT 的熔融温度为 150 ℃, 所以在无溶剂反应体系中, 最低反应温度为 150 ℃, 在此温度下, PET 产率可达 94.1%; 升高温度至 170 ℃, 产率为 94.3%, 无明显变化; 而当反应温度升至 190 ℃后, 高温会破坏 LMS-4 离子液体的稳定性, 氧化现象严重, 反应体系迅速变为深棕色, 产物性状发生改变. 因此, 该反应体系采用的最佳反应温度为 150 ℃.

2.6 各种反应条件对产物分子量的影响

如表 2、表 3 所示, 产物分子量随 EG 和 DMT 的摩尔比增大而增加, 与其对产率的影响趋势一致. 同时, 催化剂用量也对产物分子量有一定影响, 催化剂用量较低时, 分子量也偏低; 但当催化剂用量大于 2.5% 后, 该因素对分子量则无明显影响. 温度与真空度的变化对产物分子量变化基本无影响.

表 2 底物摩尔比对产物分子量的影响

Table 2 Effects of the proportion of material on the molecular weight of PET

DMT;EG(mol/mol)	1: 1	1: 1.25	1: 1.5	1: 1.75	1: 2
Mw/Mn	——	1406/1397	1667/1609	1600/1658	1985/1836
D	——	1.01	1.04	1.04	1.08

表 3 催化剂用量对产物分子量的影响

Table 3 Effects of the dosage of catalyst on the molecular weight of PET

Catalyst dosage(g/g DMT)	1.5%	2.5%	3.5%	5%
Mw/Mn	1552/1520	1915/1775	1985/1836	2000/1842
D	1.02	1.08	1.08	1.08

2.7 可能的反应历程

在最佳反应条件下进行聚合反应, 每隔 1 h 取样由 GC 检测产物组成. 反应 1 h 后, DMT 含量明显下降, 谱图上出现一个很大的峰, 认为这是酯交换反应产物, 在反应进行的前 1 h 内, 完成的主要是酯交换过程; 反应进行至 2 h 时, 可以看到酯交

换产物完全消失, 同时 DMT 含量进一步下降, 认为这段反应时间内, 酯交换过程和缩聚反应在同时进行; 当反应 3 h 后, 可以看出 DMT 几乎完全消失, 可认为 3h 内酯交换过程已完全完成, 反应已全部进入到缩聚阶段. 因此认为该催化反应经历了酯交换和缩聚两个阶段.

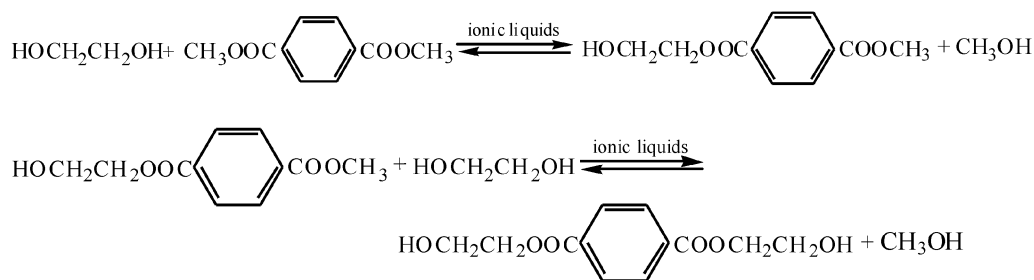


图4 酯交换反应阶段可能发生的反应

Scheme 4 The possible reaction phase of transesterification

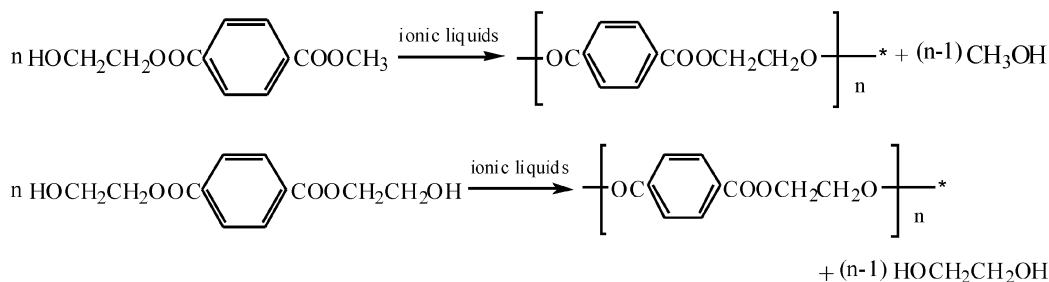


图5 缩聚反应阶段可能发生的反应

Scheme 5 The possible reaction phase of polycondensation

3 结 论

以室温离子液体为催化剂, 寻求了一条在较温和的反应条件下, 催化 DMT 与 EG 聚合生成高分子聚合物 PET 的新路线. 优化反应条件, 当 $n(\text{EG}):n(\text{DMT})=2:1$, 反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 离子液 LMS-4 的用量为 3.5% (g/g DMT) 时, 聚合物产率可达到 94.1% , 分子量 M_w 保持在 $2\ 000$ 左右. 底物配比和催化剂用量等因素对产物分子量会产生一定影响. 通过对反应历程进行分析, 认为该聚合反应经历了酯交换和缩聚两个阶段. 目前, 国际上尚未见使用离子液体作为催化剂催化聚合反应的报道. 尽管目前得到的聚合物分子量偏低, 距实际应用还有一定距离. 但在本研究中, 功能化离子液体在聚合反应的应用中不再仅仅只作为溶剂使用, 它能够在低温常压的温和条件下作为催化剂高效催化聚合反应的完成, 这在功能化离子液体的应用方面开辟了一条新路径.

参考文献:

- [1] Zhang Dan (张 丹), Yao Jie (姚 洁), Wang Yue (王 越), Wang Gong-ying (王公应). *Modern Chem Industry* (现代化工) [J]. 2006, **26**(7): 80 ~ 83
- [2] Qiao Kun (乔 焜), Deng You-quan (邓友全). *Acta Chem. Sinica* (化学学报) [J]. 2002, **60**(6): 996 ~ 1 000
- [3] Wang Peng (王 鹏), Gao Jin-sen (高金森), Wang Da-xi (王大喜), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 278 ~ 283
- [4] Deng Chang-xi (邓昌晞), Yang Yong (杨 勇), Yuan You-zhu (袁友珠). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(1): 13 ~ 18
- [5] Lu Rui-ling (路瑞玲), Li Zhen (李 臻), Chen Jing (陈 静), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
- [6] Xin Jia-ying (辛嘉英), Zhao Yong-jie (赵永杰), Xia Chun-gu (夏春谷), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [7] Wang Yuan-yuan (王媛媛), Sun Hui (孙 辉), Dai Li-yi (戴立益). *Chin. Polym. Bull.* (高分子通报) [J], 2006, **5**: 20 ~ 26
- [8] Holbrey J D, Reichert W M, Swatloski R P, *et al. Green Chem* [J], 2002, **4**: 407 ~ 412
- [9] Keim W, Korth W, Wasserscheid P, WO Pat., 016 902 A1, 2000
- [10] Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahmouni M, *et al. Catal. Commun* [J], 2002, **3**: 185 ~ 190
- [11] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al. J. Am. Chem. Soc* [J], 2002, **124**: 5 962 ~ 5 966

Polymerization of Dimethyl Terephthalate and Ethylene Glycol Using Functional Ionic Liquids as Catalyst

Song Hao, Hu Xiao-xue, Liu Jia-mei, Xia Chun-gu*

(*State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Poly ethylene terephthalate (PET) is synthesized by means of catalysis of ionic liquids in solvent-free system, using dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG) as material. The experiment results show that the product yield of PET is 94.1% and the Mw is about 2 000 when the mol ratio of $n(\text{EG}) : n(\text{DMT})$ is 2/1, reaction temperature at 150 °C, and the dosage of ionic liquids is 3.5% (g/g DMT). The factors of the material proportion and the catalyst dosage have effect on the molecular weight of polymer. The possible reaction process is presumed well- founded in the study.

Key words: Ionic liquids; Catalysis; Polymerization; PET