

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.007

可降解短链型 PBAT 二元醇低聚物的合成与表征

曾晓光^{1,2}, 胡旭², 曹亚奇², 余海斌²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所高分子与复合材料实验室, 浙江宁波 315201)

摘要: 采用酯交换法, 通过小分子二元醇对聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)进行醇解, 制备了具有可控数均分子量的短链型 PBAT 二元醇低聚物(PBAT-OH)。使用凝胶渗透色谱测试了 PBAT-OH 样品的数均分子量, 同时采用化学滴定法测试了 PBAT-OH 样品的酸羟值, 并且通过酸值与羟值测试结果计算了数均分子量。系统研究了投料比(PBAT 与小分子二元醇的物质的量比)、醇解反应温度、催化剂量以及小分子二元醇种类对 PBAT-OH 数均分子量和酸羟值的影响。结果表明, 在 170 °C 的温度下, 加入 PBAT 质量 0.2% 的催化剂(二月桂酸二丁基锡), 选择投料比为 1/30, 采用 1,4-丁二醇对 PBAT 醇解 3 h, 能够制备具有高羟值和低数均分子量的 PBAT-OH 样品。利用傅里叶变换红外光谱及核磁共振氢谱对 PBAT-OH 结构进行了表征, 发现 PBAT-OH 保留了 PBAT 的基本结构。通过差示扫描量热法分析了 PBAT-OH 的熔融结晶行为, 发现 PBAT-OH 的结晶性能高于 PBAT。制备的 PBAT-OH 保留了 PBAT 优异的生物降解性能, 可以进一步应用于可降解聚氨酯的合成与改性领域。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 酯交换; 可控数均分子量; 二元醇; 聚氨酯

中图分类号: TQ316.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0047-10

Synthesis and characterization of degradable short chain type PBAT diol oligomers

ZENG Xiaoguang^{1,2}, HU Xu², CAO Yaqi², YU Haibin²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Laboratory of Polymer and Composites, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract : The alcoholysis of poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT) was carried out with small molecular diols via the transesterification process, then the short chain type PBAT diol oligomers (PBAT-OH) with controllable number-average molecular weight were successfully synthesized. The gel permeation chromatography was used for testing the number-average molecular weight of PBAT-OH, the acid and hydroxyl values of PBAT-OH was determined through chemical titration method, and the number-average molecular weight was calculated based on the testing results of acid value and hydroxyl value. The effects of feed ratio (molar ratio of PBAT to diol), alcoholysis reaction temperature, catalyst amount, and types of small molecule diols on the number-average molecular weight and the acid and hydroxyl values of the PBAT-OH samples were systematically studied. The results reveal that at 170 °C, by adding the catalyst dibutyltin dilaurate with 0.2% mass of PBAT and choosing the feed ratio of 1/30, PBAT-OH samples with high hydroxyl value and low number-average molecular weight can be synthesized within 3 h alcoholysis reaction of PBAT with 1,4-butanediol. The structure characterization results of Fourier transform infrared spectrum and proton nuclear magnetic resonance spectrum show that the PBAT-OH samples retain the basic structure of PBAT. The analyzed results of differential scanning calorimetry show that the crystallization performance of PBAT-OH is higher than that of PBAT. The synthesized PBAT-OH samples retain the superior biodegradability of PBAT, which can be highly suitable for further application in the synthesis and modification of degradable polyurethane.

Keywords : poly(butylene adipate terephthalate) ; transesterification ; controllable number-average molecular weight ; diol ; polyurethane

通信作者: 余海斌, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为生物基可降解聚氨酯

收稿日期: 2025-04-24

引用格式: 曾晓光, 胡旭, 曹亚奇, 等. 可降解短链型 PBAT 二元醇低聚物的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6):47-56.

ZENG Xiaoguang, HU Xu, CAO Yaqi, et al. Synthesis and characterization of degradable short chain type PBAT diol oligomers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6):47-56.

聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)作为一种脂肪族-芳香族共聚酯,兼具己二酸丁二酯链段(BA)的柔性与对苯二甲酸丁二酯链段(BT)的刚性^[1]。这种独特的结构赋予其优异的力学性能、热稳定性和生物降解性能。凭借优异的综合性能,PBAT成为了当前我国环保市场的主流可降解材料,用途广泛,在可降解包装(如食品袋、瓶子、餐盒餐具)、农业领域(如农用薄膜、化肥缓释材料)等方面发挥着重要作用^[2]。

近些年来,随着人们环保意识的不断加强,以及一系列环保政策的出台,可降解高分子材料的发展得到了极大的推动^[3-5]。特别是2020年“禁塑令”政策实施对PBAT行业推动明显,产能、产量快速提升。“十四五”期间,PBAT公布产能超过1 000万t,但实际需求仅200万t左右^[6-7]。因此,出现了PBAT产能过剩的问题。

为了缓解这一问题,目前大多数研究者致力于以经济有效的改性方式提高PBAT力学性能、耐热性等从而获得性能更好的产品^[8-10]。除了将PBAT通过物理加工或简单改性直接用于终端产品,还可以尝试开发PBAT基聚酯多元醇,并且进一步运用于聚氨酯等衍生材料,赋予材料更高的性能可调性和功能性^[11]。由于传统的大多数多元醇基本都存在难以降解的问题^[12],因此,在当今环保政策不断完善,绿色可持续发展要求不断深化的背景下,开发环保型可降解聚酯多元醇已经迫在眉睫。

根据相关文献报道,现有的可降解多元醇主要有植物油基多元醇、以微生物类合成高分子材料[聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚-3-羟基丁酸酯(PHB)等]为基础制备的多元醇以及以化学合成类高分子材料[聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)等]为基础制备的多元醇。

植物油基聚酯多元醇主要以含有丰富的不饱和的脂肪酸甘油酯类物质为原料,通过化学改性或生物技术制备^[13]。Tu等^[14]以大豆油和蓖麻油为原料,通过酯化、氧化、环氧化和水解等工艺制备了多种植物油基多元醇,并且成功制备了一系列硬质聚氨酯泡沫。尽管植物油基多元醇发展迅速,但其合成工艺相对而言比较复杂,并且与石油基聚酯多元醇相比,由植物油基多元醇制备的聚氨酯力学性能存在一定差距。以微生物类合成高分子材料(PHA、PHB等)为基础制备的多元醇,其主要以一些由多种

细菌发酵合成的可降解聚酯为原料,通过醇解等手段制备。Wendels等^[15]以PHB为原料,通过与不同的小分子二醇进行化学酯交换成功地合成了具有可控数均分子量的短链PHB二醇低聚物,并且将其用于进一步制备不同的全生物基热塑性聚氨酯材料。但是,由于PHB等微生物类合成高分子材料存在整体生产成本高、生产规模小、热稳定性差等问题,其发展一直处于较低的水平。对于以化学合成类高分子材料为基础制备的多元醇,其主要通过对应的多元醇与多元酸直接缩合或者以一些常见的可降解聚酯材料为原料酯交换合成。许星海等^[16]通过乳酸单体分别与不同的小分子二元醇进行酯化反应,合成了数均分子量约为1 500 g/mol的聚乳酸二醇,并且采用溶液法成功合成了一系列聚乳酸聚氨酯。李瑞超等^[17]以生物可降解聚己内酯二元醇、聚酯多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯为反应基元,成功制备出兼具环境协调性与高性能平衡的生物可降解聚氨酯压敏胶。但是PLA固有的力学性能缺陷(脆性较大)及PCL生产成本较高大大限制了这两种材料在多元醇中的应用。

基于此,笔者采用酯交换法,利用不同的小分子二元醇对PBAT进行醇解,从而开发一款成本相对较低,同时兼顾优良力学性能的可降解聚酯多元醇。针对聚酯材料,酯交换法是一种很好的化学回收策略。Parodi等^[18]介绍了3种回收PBAT-淀粉基塑料(SBP)的创新策略,旨在替代传统的堆肥处理,以实现资源循环利用。第一种是选择性溶解法(物理回收),利用乙酸乙酯在高温下选择性溶解PBAT,通过离心分离淀粉和填料。第二种与第三种都是对SBP中的PBAT进行完全醇解并回收利用,主要区别在于一种是完全回收单体,另一种是在此基础上进一步聚合成PBAT。目前对于PBAT的醇解大多数都是完全醇解,醇的用量大并且往往需要高温高压^[18-19]。所以,笔者尝试通过对PBAT的醇解反应条件(如投料比、反应温度、催化剂用量和小分子二元醇种类等因素)的调控制备一系列数均分子量可控的可降解二元醇低聚物样品,由于PBAT具备独特的脂肪族-芳香族基本结构,由其制备的二元醇低聚物样品同时完美地保留了这种结构。因此,由PBAT可控醇解制备的二元醇低聚物完全可以进一步应用于可降解聚氨酯材料的制备,比如用于制备硬质聚氨酯泡沫塑料、胶黏剂、弹性体^[20-25]等领域,

以绿色和可持续的方式促进 PBAT 在更广范围的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT: TH801T, 新疆蓝山屯河科技股份有限公司;

1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、1,4-环己烷二甲醇(CHDM): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司;

四氢呋喃(THF): 色谱级, 上海麦克林生化科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL): 95%, 上海阿拉丁生化科技有限公司;

三氯甲烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Agress1100, 大连伊利特分析仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Cary 660+620, 美国安捷伦科技有限公司;

核磁共振波谱仪: AVANCE NEO 600 M, 德国布鲁克有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC21400A, 德国耐驰机械仪器有限公司。

1.3 短链型 PBAT 二元醇低聚物(PBAT-OH)的合成

在三口烧瓶中加入一定量[PBAT与小分子二元醇的物质的量比(即投料比)为1/10, 1/20, 1/30]的PBAT和小分子二元醇(BDO, HDO, CHDM), 在氮气气氛下, 升温到170℃并连接机械搅拌, 待PBAT完全熔融后, 在不同反应温度(180, 170, 160, 150℃)下加入适量的催化剂DBTL(用量为PBAT质量的0.1%~0.3%)后启动反应, 反应持续3 h, 前半小时每10 min取一次样, 之后每半小时取一次样直至反应结束。采用不同反应参数合成的PBAT-OH样品代号及相应反应参数取值见表1。

1.4 测试与表征

1.4.1 GPC分析

取样品5~10 mg, 用色谱级THF溶解后经0.45 μm滤膜过滤。使用THF作为洗脱液, 在40℃

表1 不同PBAT-OH样品的合成反应参数

Tab. 1 Synthesis reaction parameters of different PBAT-OH samples

Samples	Feed ratio (molar ratio of PBAT to diol)	Reaction tempera- ture/℃	Catalyst amount (percentage of PBAT mass)/%	Diol types
PBAT-OH (1/10)	1/10	170	0.2	BDO
PBAT-OH (1/20)	1/20	170	0.2	BDO
PBAT-OH (1/30)	1/30	170	0.2	BDO
PBAT-OH (150℃)	1/30	150	0.2	BDO
PBAT-OH (160℃)	1/30	160	0.2	BDO
PBAT-OH (180℃)	1/30	180	0.2	BDO
PBAT-OH (0.1%)	1/30	170	0.1	BDO
PBAT-OH (0.3%)	1/30	170	0.3	BDO
PBAT-OH (HDO)	1/30	170	0.2	HDO
PBAT-OH (CHDM)	1/30	170	0.2	CHDM

Notes: The reaction parameters of PBAT-OH (170℃), PBAT-OH (0.2%), and PBAT-OH (BDO) are the same as those of PBAT-OH (1/30).

下用1 mL/min的溶剂流速进行检测。采用1 250~317 000 g/mol窄分布聚苯乙烯作为校准。

1.4.2 FTIR分析

测试方法为衰减全反射(ATR)模式, 波数范围为4 000~400 cm⁻¹, 对样品进行32次分辨率为4 cm⁻¹的扫描。

1.4.3 核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析

测试频率为600 MHz, 测试溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)。

1.4.4 DSC分析

称取5~10 mg样品, 在氮气氛围下, 以20℃/min升温速率从室温升温至180℃, 并且恒温10 min消除热历史; 接着以20℃/min降温速率快速冷却至-40℃保持10 min; 随后以20℃/min升温速率升至180℃后得到升温曲线, 保持10 min后再以20℃/min降温速率降至室温。得到样品的DSC曲线, 根据式(1)计算结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为 PBAT-OH 样品的结晶度, 单位%; ΔH_m 为 PBAT-OH 样品的熔融焓, 单位 J/g; ΔH_m^0 为纯 PBAT 100% 结晶时的熔融焓, 其值为 114 J/g。

1.4.5 酸羟值滴定

聚酯多元醇的酸值是指在标准测试条件下,中和每克样品所含游离酸性物质所消耗的氢氧化钾(KOH)质量,其计量单位采用 mg/g 表示^[26]。测试方法如下:取适量样品于锥形瓶中,加入一定量三氯甲烷,密封后超声至样品完全溶解,静置一段时间冷却至室温,加入 5~7 滴酚酞作为指示剂,用 0.05 mol/L 的 KOH 乙醇标准溶液进行滴定,当溶液由无色变为微红色且保存半分钟不褪色时为滴定终点。计算样品的酸值公式见式(2)。

$$a = \frac{56.1 \times V \times c}{m} \quad (2)$$

式中: a 为多元醇样品的酸值,单位 mg/g; V 为多元醇样品消耗标准溶液的体积,单位 mL; c 为标准溶液的浓度,单位 mol/L; m 为多元醇样品的质量,单位 g。

聚酯多元醇的羟值是指通过化学滴定法测定每克样品中所含羟基相当于氢氧化钾的质量,其计量单位为 mg/g。测试方法如下:取适量待测样品于锥形瓶中,加入一定量三氯甲烷,密封后超声至样品完全溶解,静置一段时间冷却至室温;加入对应量的酰化剂(乙酸酐与 N,N -二甲基甲酰胺按照 1:9 的体积比配置)以及对应量的 1-甲基咪唑作为催化剂,放入磁力搅拌子后将锥形瓶于 60 °C 的油浴锅中反应 30 min;反应完成后,取出锥形瓶在冰水浴的条

件下加入 2 mL 去离子水,并且不断震荡;随后取出锥形瓶静置至室温后加入 5~7 滴酚酞作为指示剂,用 0.25 mol/L 的 KOH 乙醇标准溶液进行滴定,当溶液由无色变为微红色且保存半分钟不褪色时为滴定终点,同时做空白实验。计算样品的酸值公式见式(3)。

$$b = \frac{56.1 \times c \times (V' - V)}{m} \quad (3)$$

式中: b 为多元醇样品的羟值,单位 mg/g; V 为多元醇样品消耗标准溶液的体积,单位 mL; V' 为空白组消耗标准溶液的体积,单位 mL; c 为标准溶液的浓度,单位 mol/L; m 为多元醇样品的质量,单位 g。

校正后的羟值计算公式见式(4)。

$$d = a + b \quad (4)$$

同时可以根据酸羟值计算样品的数均分子量,计算公式见式(5)。

$$M_n = \frac{56.1 \times 1000 \times n}{d} \quad (5)$$

式中: M_n 为多元醇样品的数均分子量; n 为多元醇样品分子末端的羟基数; d 为校正后的羟值。

2 结果与讨论

2.1 PBAT-OH 的合成条件探究

2.1.1 投料比对 PBAT-OH 合成反应的影响

采用 BDO 醇解 PBAT 制备 PBAT-OH 的合成路线如图 1 所示。由于所制备的 PBAT-OH 是两端以

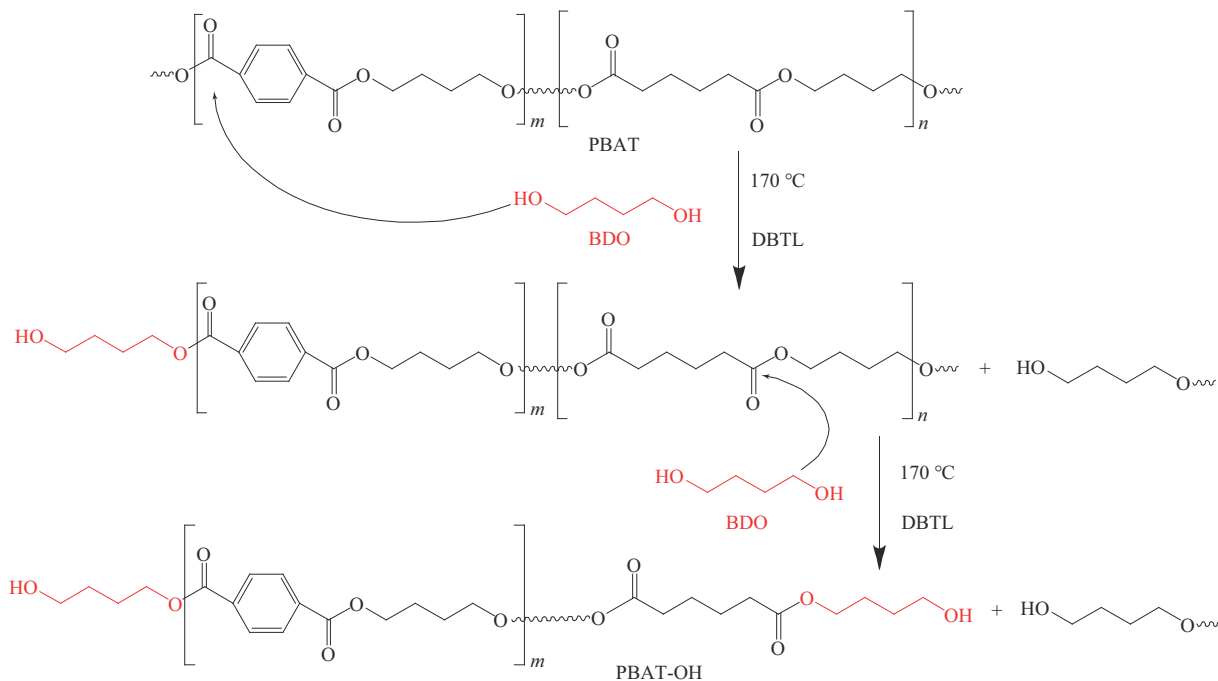


图1 BDO醇解PBAT制备PBAT-OH

Fig. 1 Preparation of PBAT-OH by PBAT hydrolysis with BDO

羟基封端的短链型聚合物,所以一般要求小分子二元醇过量。以BDO为例,按照PBAT与BDO的不同投料比(1/10, 1/20, 1/30)设计3种不同数均分子量(9 000, 5 000, 3 000 g/mol)的PBAT-OH。在170 °C下,加入DBTL作为催化剂(用量为PBAT质量的0.2%)反应3 h进行醇解,醇解过程中,醇类作为亲核试剂对酯键中的羰基碳原子进行攻击,引发酯键的断裂,进而破坏PBAT的长链结构,生成相应的醇酯。对采用不同投料比制备的PBAT-OH样品进行GPC测试,结果如图2a所示,可以发现,在反应时间1.5 h内,3种样品的数均分子量都随反应时间增加而急剧下降,直到2 h后趋于稳定,根据测试结果发现,小分子二元醇的投料越多,数均分子量的下降越迅速。随后对样品进行酸羟值滴定,滴定结果见表2,可以发现随着小分子二元醇的用量增大,样品的羟值也随之增大。通过公式(5),利用样品的酸羟值可以计算出相应的数均分子量,计算结果见表2,表2也同时列出GPC测试的数均分子量。由表2看出,无论是计算值还是GPC测试值,数均分子量均随小分子二元醇的用量增加而降低,其中计算值与理论数均分子量相差未超过10%,可以认为基本吻合,但计算值均低于GPC的测试值。

2.1.2 反应温度对PBAT-OH合成反应的影响

由于PBAT样品的熔点在130 °C左右,为了探究醇解反应温度对PBAT-OH合成反应的影响,因此设定4组反应温度(150, 160, 170, 180 °C),同时保持投料比为1/30,反应时间为3 h,催化剂DBTL的用量为PBAT质量的0.2%,获得不同反应温度下的GPC测试结果如图2b所示。由图2b可知反应温度对反应时间的依赖性明显,随着温度的升高,样品数均分子量下降至稳定阶段所需要的时间减少。在低温(150 °C)下,反应将近2 h才趋于稳定,这主要是温度过低反应不彻底所导致。而在180 °C下虽然反应效率增大,但是反应温度升高,反应中的副反应^[27](BDO在高温下会发生环化脱水,生成THF)也随之加剧。另外,由表2看出,在170 °C下[对应于PBAT-OH (1/30)],获得的PBAT-OH的羟值最高,数均分子量也最低,因此选定170 °C为最佳反应温度。

2.1.3 催化剂用量对PBAT-OH合成反应的影响

首先确定投料比为1/30,反应温度为170 °C,反应时间为3 h,探索不同催化剂用量对PBAT-OH合成反应的影响。催化剂通过降低反应的活化能,加

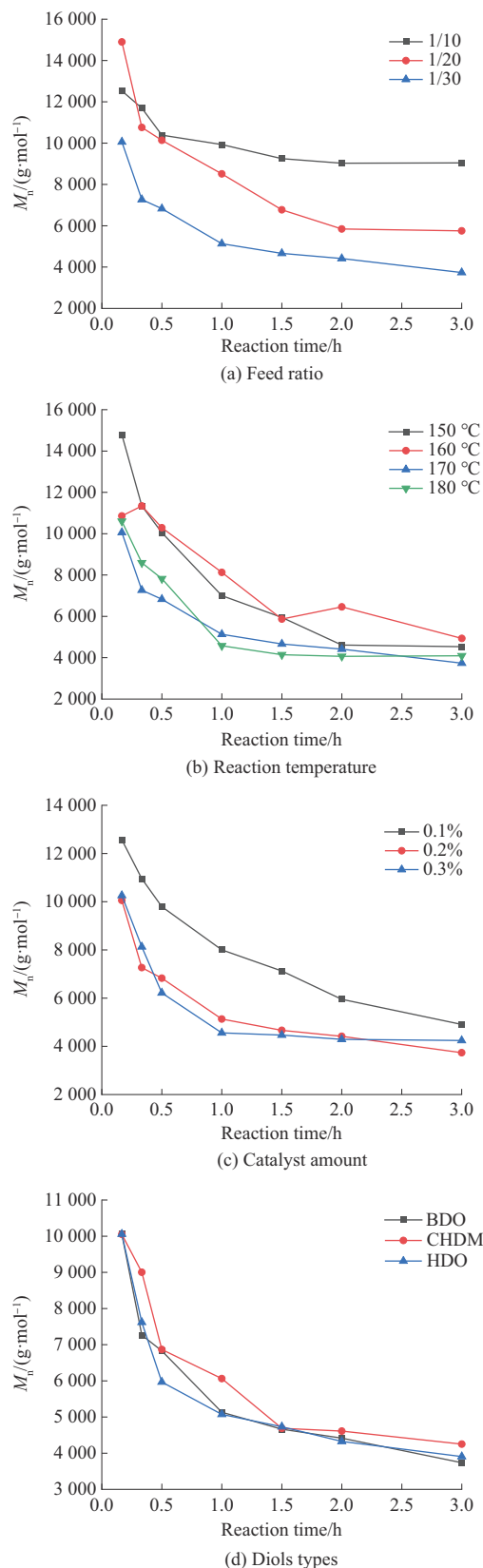


图2 各种反应参数对PBAT-OH样品数均分子量(M_n)的影响 (M_n 由GPC法测得)

Fig. 2 Effects of various reaction parameters on number-average molecular weight (M_n) of PBAT-OH sample (M_n is measured by GPC method)

表2 PBAT-OH样品的酸羟值滴定结果与GPC测试结果
Tab. 2 Acid hydroxyl titration results of PBAT-OH samples and testing results of GPC

Samples	$a^{1)}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b^{2)}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$M_{nc}^{3)}/$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_{nG}^{4)}/$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$D^{5)}$
PBAT-OH (1/10)	4.03	9.31	8 417	9 042	2.07
PBAT-OH (1/20)	4.08	16.93	5 341	5 755	2.13
PBAT-OH (1/30)	4.43	29.77	3 280	3 735	2.10
PBAT-OH (150 °C)	3.52	23.92	4 088	4 534	2.61
PBAT-OH (160 °C)	3.81	25.85	3 782	4 932	2.24
PBAT-OH (180 °C)	4.40	25.85	3 710	4 091	1.99
PBAT-OH (0.1%)	3.18	25.35	3 932	4 909	2.20
PBAT-OH (0.3%)	3.84	28.15	3 507	4 244	1.98
PBAT-OH (HDO)	3.75	24.75	3 937	3 906	2.17
PBAT-OH (CHDM)	3.99	26.30	3 704	4 250	2.22

Notes: 1) a is acid value; 2) b is hydroxyl value; 3) M_{nc} is calculated number-average molecular weight; 4) M_{nG} is number-average molecular weight of GPC test; 5) D is dispersion coefficient.

速醇分子对酯键的亲核攻击,从而显著提高了醇解反应速率和转化效率。当催化剂用量增加时,直接提升分子间有效碰撞频率,使反应速率显著提高^[28]。不同催化剂用量下的GPC测试结果如图2c所示。由图2c可知,反应的速率确实是随着催化剂用量的增加而增加,催化剂用量为PBAT质量的0.1%时,反应要在2 h之后才逐渐达到平衡,远远慢于其他催化剂用量下的反应。而催化剂用量为PBAT质量的0.2%与0.3%时,反应均能在较短时间内达到平衡,另外,由表2看出,催化剂用量为PBAT质量的0.2%时[对应于PBAT-OH (1/30)],PBAT-OH的羟值最高,数均分子量也最低,同时遵循绿色化学原理,采用PBAT质量的0.2%作为最佳的催化剂用量。

2.1.4 小分子二元醇种类对PBAT-OH合成反应的影响

为了探究不同小分子二元醇的种类对PBAT-OH合成反应的影响,确定投料比为1/30,反应温度设定为170 °C,反应时间为3 h,催化剂用量为PBAT质量的0.2%,然后分别选用BDO,CHDM,HDO作为小分子二元醇,对PBAT进行醇解制备PBAT-OH,得到的GPC测试结果如图2d所示。由图2d可知,在短时间内采用HDO醇解制备的样品数均分子

量下降较快,这主要是因为HDO的分子链最长,拥有更高的链活性。但是由表2看出,选取HDO与CHDM作为小分子二元醇,所制备的样品羟值较低,数均分子量也较高,同时BDO也是PBAT合成原料的一种,选用其他的小分子二元醇可能会破坏PBAT结构影响其可降解性,因此在对反应效率影响不明显的前提下,选用BDO作为最佳小分子二元醇。

2.2 PBAT-OH的结构和熔融结晶行为分析

2.2.1 化学结构

图3为采用不同投料比制备的PBAT-OH样品FTIR谱图。图3中3 513 cm^{-1} 处为羟基(—OH)伸缩振动峰;1 705 cm^{-1} 处为酯键羰基振动峰;1 246 cm^{-1} 与1 092 cm^{-1} 为—C—O—基团吸收峰,这主要是因为PBAT既有脂肪族酯结构又有芳香族酯的苯环结构,所以呈现出多个吸收峰;2 949 cm^{-1} 与2 856 cm^{-1} 处的吸收峰为不同环境下的亚甲基伸缩振动峰;700~900 cm^{-1} 处为苯环取代区,反映了苯环的取代情况。同时通过与纯PBAT的FTIR谱图对比可以看出,所制备的PBAT-OH样品在保留了PBAT基本结构的同时,羟基峰的强度随着小分子二元醇用量的增加而增强。

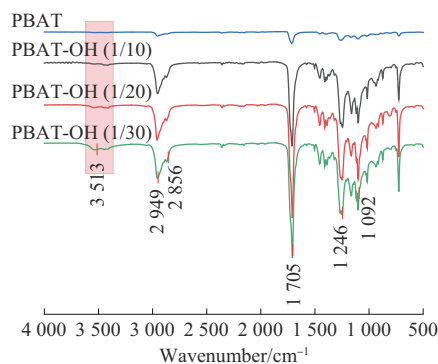


图3 不同投料比制备的PBAT-OH样品FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PBAT-OH samples prepared with different feed ratios

进一步对PBAT-OH (1/30)样品进行了¹H-NMR测试,分析其链段组成,图4a为PBAT-OH (1/30)样品的¹H-NMR谱图,图4a中化学位移 $\delta=8.09$ 处a峰对应的为苯环上的氢原子。由于PBAT是由己二酸、对苯二甲酸和BDO 3部分合成(其中分别用A,T和B代表己二酸、对苯二甲酸和BDO),故会有以下4种分子链段结构TBT,TBA,ABT,ABA,其对应产生的 $\text{CH}_2\text{—O—C=O}$ 结构中的亚甲基上的氢原子对应的峰位是b,c,d,e。 $\delta=1.66\sim 1.97$ 处的4个峰代表

的是这4种结构产生的BDO结构中的亚甲基上的氢,分别对应的峰位是h,i,j,k; $\delta=2.32$ 处所代表的g峰为ABA结构中己二酸上与羰基相连的亚甲基上的氢原子峰。最后通过几种不同小分子二元醇合成样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图4b)对比可以发现,所制备的样品在保留了PBAT基本结构的同时,在 $\delta=3.6\sim 3.8$ 处的端羟基峰都得到了明显的增强,进一步证明了目标聚合物的合成。同时对以BDO为小分子二元醇的样品各链段结构在整个链段中的占比进行计算,表示为 $f_{\text{TBT}}, f_{\text{TBA}}, f_{\text{ABT}}, f_{\text{ABA}}$,具体计算公式见式(6)至式(9)。

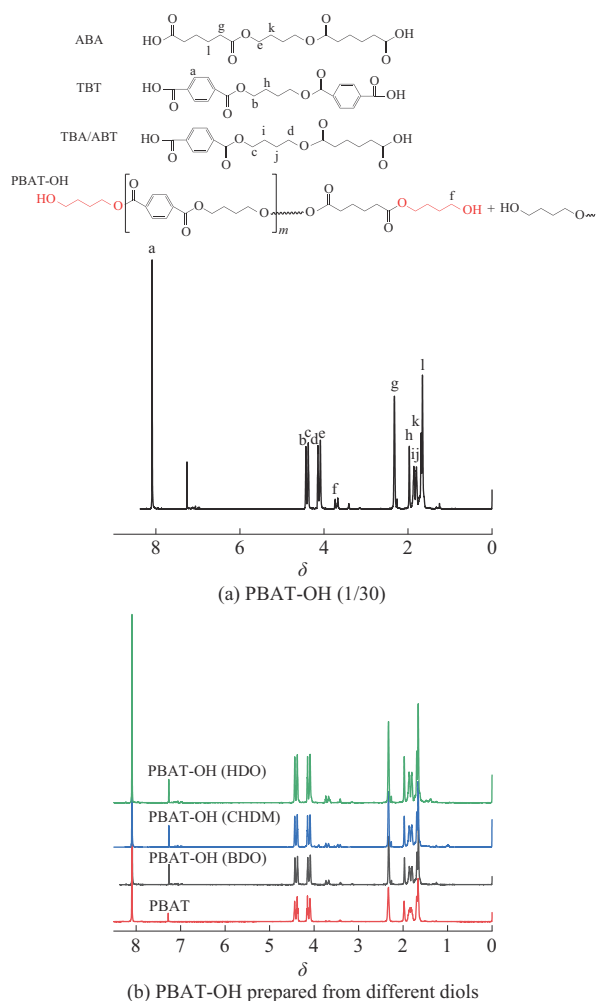


图4 PBAT-OH(1/30)及不同小分子二元醇制备的PBAT-OH的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PBAT-OH (1/30) and PBAT-OH prepared from different small molecular diols

$$f_{\text{TBT}} = \frac{S_{\text{TBT}}}{S_{\text{TBT}} + S_{\text{TBA}} + S_{\text{ABT}} + S_{\text{ABA}}} \quad (6)$$

$$f_{\text{TBA}} = \frac{S_{\text{TBA}}}{S_{\text{TBT}} + S_{\text{TBA}} + S_{\text{ABT}} + S_{\text{ABA}}} \quad (7)$$

$$f_{\text{ABT}} = \frac{S_{\text{ABT}}}{S_{\text{TBT}} + S_{\text{TBA}} + S_{\text{ABT}} + S_{\text{ABA}}} \quad (8)$$

$$f_{\text{ABA}} = \frac{S_{\text{ABA}}}{S_{\text{TBT}} + S_{\text{TBA}} + S_{\text{ABT}} + S_{\text{ABA}}} \quad (9)$$

式中: $S_{\text{TBT}}, S_{\text{TBA}}, S_{\text{ABT}}, S_{\text{ABA}}$ 分别为b,c,d,e对应峰的峰面积。

短链聚合物中脂肪族链段BA占比 f_{BA} 与芳香族链段BT占比 f_{BT} 计算见公式(10)和公式(11)。

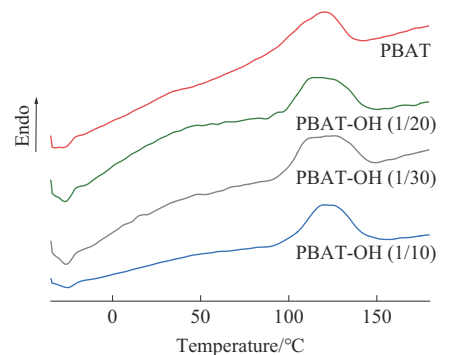
$$f_{\text{BA}} = \left(f_{\text{ABA}} + \frac{f_{\text{TBA}} + f_{\text{ABT}}}{2} \right) \times 100\% \quad (10)$$

$$f_{\text{BT}} = \left(f_{\text{TBT}} + \frac{f_{\text{TBA}} + f_{\text{ABT}}}{2} \right) \times 100\% \quad (11)$$

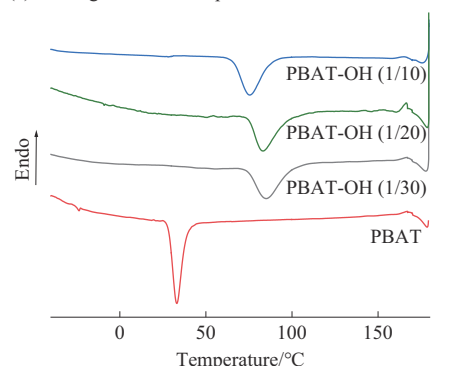
根据上述公式计算得到 $f_{\text{BA}}=46.15\%$ 和 $f_{\text{BT}}=53.85\%$,即所制备的短链聚合物PBAT-OH中脂肪族链段与芳香族链段的比例近似为1:1,该结构有利于生物降解。

2.2.2 熔融结晶行为

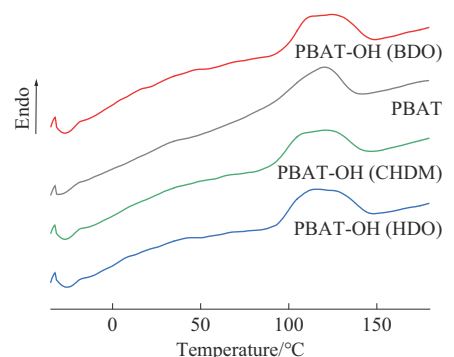
图5为不同投料比与不同小分子二元醇制备PBAT-OH样品的DSC曲线,表3为对应的样品结晶和熔融性能参数。通过分析不同投料比样品的升温熔融曲线(图5a),可以发现与纯PBAT相比,PBAT-OH熔点没有发生太大的波动,但是其熔融温度范围大大提升。通过总结表3发现,所制备样品的熔融焓都有较大提升,因此样品的结晶度也有所提升。这主要是因为PBAT的大分子链被打断,生成相对较短且结构更为规整的含二元醇的分子链。同时,样品结晶度随着小分子二元醇用量的增大而增大,这主要是由于样品的数均分子量随着小分子二元醇用量增加而不断降低,这些越短且越规整的分子链更容易在空间上进行有序排列,从而使得结晶度提高。图5b为不同投料比样品的降温曲线,与纯PBAT相比,PBAT-OH的结晶温度有显著的提升。其主要原因是数均分子量过高时,分子链缠结严重,链段运动困难,迁移到晶格位置所需时间长,结晶困难,结晶温度通常降低。然而,PBAT被小分子二元醇醇解后,数均分子量不断降低,链段既具有较好的活动性,又具有足够的长度形成稳定的晶体。同时,较短的分子链不易干扰较长分子链的规整排列,减少了结晶的障碍,使得整体体系更容易在更高温度下同步开始结晶,从而提高结晶温度。最后由图5c和图5d可以看出,不同二元醇制备的样品,结晶度也有不同,其中以BDO制备的样品结晶度较高,这是因为PBAT的合成原料中原本就存在



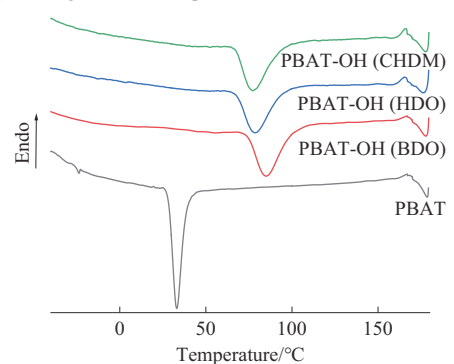
(a) Heating curves of samples with different feed ratios



(b) Cooling curves of samples with different feed ratios



(c) Heating curves of samples with different small molecular diols



(d) Cooling curves of samples with different small molecular diols

图5 不同投料比与不同小分子二元醇制备PBAT-OH样品的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PBAT-OH samples prepared with different feed ratios and different small molecular diols

BDO,因此以BDO制备的PBAT-OH样品具有较高的规整性和对称性,从而使PBAT-OH结晶度进一步提高。

表3 不同投料比及不同小分子二元醇制备PBAT-OH样品的结晶与熔融性能参数

Tab. 3 Crystallization and melting performance parameters of PBAT-OH samples prepared with different feed ratios and different small molecular diols

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBAT	-23.9	121.9	33.1	12.11	-19.96	10.62
PBAT-OH (1/10)	-22.7	119.7	75.4	15.71	-18.57	13.78
PBAT-OH (1/20)	-23.9	118.2	83.0	16.79	-18.09	14.73
PBAT-OH (1/30)	-24.2	127.4	85.2	17.17	-18.11	15.06
PBAT-OH (HDO)	-21.7	116.7	78.6	16.68	-17.62	14.63
PBAT-OH (CHDM)	-21.0	123.9	77.5	15.44	-17.72	13.54

Notes: T_g is glass transition temperature; T_m is melting temperature; T_c is crystallization temperature; ΔH_m is melting enthalpy; ΔH_c is crystallization enthalpy; X_c is crystallinity.

3 结语

通过酯交换法,成功以低用量催化剂通过PBAT醇解合成了具有可控低数均分子量的短链型PBAT二元醇低聚物(PBAT-OH),通过分析合成反应参数以及对PBAT-OH进行结构和熔融结晶行为分析,获得以下结论。

(1)通过探讨几种不同反应参数对PBAT-OH数均分子量的影响确定了制备PBAT-OH的最佳反应条件:以BDO作为醇解反应的小分子二元醇,反应温度为170 °C,醇解时间为3 h,催化剂(DBTL)的用量为PBAT质量的0.2%。在该条件下,PBAT-OH具有较高的羟值和较低的数均分子量。

(2)通过FTIR和 ^1H -NMR分析发现,所制备的PBAT-OH保留了PBAT的基本结构,并且两种谱图上的羟基峰得到了明显的加强,说明了成功制备了目标产物,同时极大程度上保留了PBAT的优异降解性能。同时通过DSC测试发现,与纯PBAT相比,PBAT-OH的结晶性能得到提升。

参考文献

- [1] 杨自由. 二元醇改性PBAT的合成与结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
YANG Ziyu. Synthesis, structures and properties of PBAT modified by diols[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [2] 欧阳春平, 卢昌利, 郭志龙, 等. 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)合成工艺技术研究进展与应用展望[J]. 广东化工, 2021, 48(6):47-48.
OUYANG Chunping, LU Changli, GUO Zhilong, et al. Prospection about application and research progress of synthesis technology of

- poly (butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(6):47–48.
- [3] 孙营,贾雪,裴放,等.可降解高分子材料的研究和应用进展[J].纤维复合材料,2024,41(2):108–111.
- SU Ying, JIA Xue, PEI Fang, et al. Research and application progress of degradable polymer materials[J]. Fiber Composites, 2024, 41(2):108–111.
- [4] 吴兰兰,王骏瑞,王慧霞,等.扩链剂和抗水解剂共同作用对PBAT/PLA/PHA共混薄膜性能的影响[J].塑料,2024,53(6):106–112.
- WU Lanlan, WANG Junrui, WANG Huixia, et al. Effect of addition of chain extender and anti-hydrolysis agents on properties of PBAT/PLA/PHA blended films[J]. Plastics, 2024, 53(6):106–112.
- [5] 李欣洋. PBS/改性淀粉复合材料的制备及性能研究[D]. 长春:长春工业大学,2024.
- LI Xinyang. Study on preparation and performance of PBS/modified starch composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.
- [6] 袁丽,陈杰,张家燕.生物可降解材料产业发展现状分析[J].广东化工,2024,51(20):70–73.
- YUAN Li, CHEN Jie, ZHANG Jiayan. Analysis of the current development status of the biodegradable materials industry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(20):70–73.
- [7] 朱华伟,李寅.合成生物制造2025[J].生物工程学报,2025,41(1):1–78.
- ZHU Huawei, LI Yin. Biomanufacturing driven by engineered organisms[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2025, 41(1):1–78.
- [8] 汪伟.可降解PBAT发泡改性复合材料的研究进展[J].塑料包装,2025,35(1):35–38.
- WANG Wei. Research progress on biodegradable PBAT foam modified composite materials[J]. Plastics Packaging, 2025, 35(1):35–38.
- [9] 林叶春,令狐昌开,龙勇,等.改性聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯熔融包覆制备缓释肥的研究[J].塑料工业,2025,53(1):49–55, 89.
- LIN Yechun, LINGHU Changkai, LONG Yong, et al. Study on the preparation of slow-release fertilizers by the melt coating of modified poly(butylene adipate-co-terephthalate) [J]. China Plastics Industry, 2025, 53(1):49–55, 89.
- [10] 杨帆,吴宏,马双翼,等. PBAT及其改性复合材料的研究进展与应用[J].广东化工,2024,51(21):17–19, 76.
- YANG Fan, WU Hong, MA Shuangyi, et al. Recent research progress and application of PBAT and its modified composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(21):17–19, 76.
- [11] 唐国鸿,赵振,仲家慧,等.氨基酸及其衍生物的生物基聚氨酯的制备和性能的研究进展[J].应用化学,2025,42(1):42–57.
- TANG Guohong, ZHAO Zhen, ZHONG Jiahui, et al. Research progress on preparation and properties of bio-based polyurethanes from amino acid and its derivatives[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2025, 42(1):42–57.
- [12] KUNDURU K R, HOGHERAT R, GHOSAL K, et al. Renewable polyol-based biodegradable polyesters as greener plastics for industrial applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459. DOI:10.1016/j.cej.2022.141211.
- [13] 汤婉婷.生物基多元醇的制备及在可降解聚氨酯合成中的应用[D].长春:长春工业大学,2023.
- TANG Wanting. Preparation of biomass-based polyol and its application in degradable polyurethane[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2023.
- [14] TU Y C, KIATSIMKUL P, SUPPES G, et al. Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(2):453–459.
- [15] WENDELS S, HEINRICH B, DONNIO B, et al. Green and controlled synthesis of short diol oligomers from polyhydroxyalkanoate to develop fully biobased thermoplastics [J]. European Polymer Journal, 2021, 153. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110531.
- [16] 许星海,童敏杰,张萍,等.聚乳酸二醇及其聚氨酯的合成及性能研究[J].聚氨酯工业,2024,39(3):15–19.
- XU Xinghai, TONG Minjie, ZHANG Ping, et al. Synthesis and properties of bio-based polyurethane based on polylactide diol[J]. Polyurethane Industry, 2024, 39(3):15–19.
- [17] 李瑞超,马宁,张小雨,等.高剥离高持黏可降解聚氨酯压敏胶的制备及研究[J].塑料科技,2024,52(10):37–43.
- LI Ruichao, MA Ning, ZHANG Xiaoyu, et al. Preparation and study of biodegradable polyurethane pressure-sensitive adhesive with high peel strength and holding time[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(10):37–43.
- [18] PARODI A, ARPAIA V, SAMORÌ C, et al. Novel Strategies for recycling poly(butylene adipate-co-terephthalate) -starch-based plastics: Selective solubilization and depolymerization-repolymerization processes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(39):14 518–14 527.
- [19] HAMDANI S S, ELKHOLY H M, ALGHAYSH M O, et al. Recyclable and biodegradable paper coating with functionalized PLA and PBAT[J]. ACS Omega, 2025, 10(11):11 483–11 497.
- [20] 王倩. PBAT及相关热塑性聚氨酯弹性体的合成及性能研究[D].北京:北京化工大学,2020.
- WANG Qian. Synthesis and properties of PBAT and related non-isocyanate thermoplastic polyurethanes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [21] 冯斯畅,孙玉宸,付洪娥.间苯二甲酸二甘醇聚酯多元醇的合成工艺探究[J].染料与染色,2023,60(1):49–52.
- FENG Siyang, SUN Yuchen, FU Honge. Synthesis of polyester polyol based on diethylene glycol-isophthalic acid[J]. Dyestuffs and Coloration, 2023, 60(1):49–52.

- [22] 姚志洪,邢益辉. 芳香族聚酯多元醇的合成与应用[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(6):24-27.
YAO Zhihong, XING Yihui. The preparation and usage of aromatic polyester[J]. Polyurethane Industry, 2005, 20(6):24-27.
- [23] 陈苏,曹崇江. 新型芳香族聚酯多元醇的合成与性能研究[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(1):34-36.
CHEN Su, CAO Chongjiang. Study on synthesis and properties of a novel aromatic polyester polyol[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2002, 19(1):34-36.
- [24] 冯涛,韩胜利,杨足明,等. 苯酐聚酯多元醇制备高强度聚氨酯胶粘剂[J]. 粘接, 2012(11):42-44.
FENG Tao, HAN Shengli, YANG Zuming, et al. Preparation of high-intensity two-component polyurethane adhesive using phthalic anhydride based polyester polyol[J]. Adhesion, 2012(11): 42-44.
- [25] 魏稳涛. 对苯聚酯二元醇合成与其在聚氨酯弹性体中应用[D]. 洛阳:河南科技大学, 2015.
WEI Wentao. Synthesis of PTA-polyester diol and its application in polyurethane elastomer[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2015.
- [26] 张小凡,朱文杰,徐守斌,等. 聚酯多元醇的合成与表征[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2024, 46(3):264-271.
ZHANG Xiaofan, ZHU Wenjie, XU Shoubin, et al. Synthesis and characterization of polyester polyols[J]. Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition), 2024, 46(3): 264-271.
- [27] 成光远,丁杨惠勤,杨新宝,等. 聚丁二酸丁二醇酯的合成工艺与表征[J]. 合成纤维, 2025, 54(2):9-14.
CHENG Guangyuan, DINGYANG Huiqin, YANG Xinbao, et al. Synthesis process and characterization of poly(butylene succinate) [J]. Synthetic Fiber in China, 2025, 54(2):9-14.
- [28] 唐泽群,王子帅,肖刚,等. 催化溶剂分解法转化塑料废弃物的研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(5):2 746-2 757.
TANG Zequn, WANG Zishuai, XIAO Gang, et al. Research advances in catalytic solvolysis to convert plastic waste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(5):2 746-2 757.

撤稿声明

题名为《一锅法酚化酶解木质素制备酚醛树脂及其应用》的论文刊登于《工程塑料应用》2025 年第 53 卷第 3 期,其页码为 48-57,doi 号为 10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.007。因该论文第一作者失误导致论文存在版权纠纷嫌疑,经全体作者申请,本刊编辑部核实后对该论文作撤稿处理,并从本刊合作数据库中撤回。第一作者承诺:因撤稿引发的任何后续法律纠纷,由本人承担全部责任,编辑部不承担相关责任。特此声明。