

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.028

聚丁二酸丁二酯的研究进展

杨金明,王波,田小燕,汤粤豫,刘旭

(陕西省石油化工研究设计院,西安 710054)

摘要:主要介绍了聚丁二酸丁二酯(PBS)的化学合成技术,包括直接酯化法、酯交换法和扩链法等的情况。而且综述 PBS 在改性技术方面(包括 PBS 基脂肪族共聚酯和 PBS 基共混复合物等改性技术)的进展。最后展望了 PBS 的应用和发展前景。

关键词:聚丁二酸丁二酯;合成;改性;应用

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)02-0117-04

Research Progress of Poly(butylene succinate)

Yang Jinming, Wang Bo, Tian Xiaoyan, Tang Yueyu, Liu Xu

(Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract : The chemical synthesis technology of poly(butylene succinate)(PBS), include the direct esterification method, ester exchange method and chain extension method etc. were mainly introduced. The progress of PBS in modification technology(including aliphatic copolyester based on PBS and PBS matrix composites etc modified technology) was also prospected. Finally, the present status of application and foreground in the research field was outlined.

Keywords : poly(butylene succinate) ; synthesis ; modification ; application

目前,越来越多的高分子材料进入了生产和生活各个领域,包括包装材料、医用材料、温室建筑、科学研究用特种装置、覆盖薄膜、航天设备和仪器、从工业领域到农业领域等均有应用,已成为现代社会生活中不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富,品种繁多,综合性能优异、价格低廉、易成型加工等特性而用途广泛,因此在材料领域中的地位日益突出,增长最快。高分子材料的发展历史虽然不足百年,但是发展却相当迅速,若按体积计,目前,其世界年产量已经超过金属类,成为最重要的材料品种之一。

另一方面,随着地球上石油资源的逐渐减少,这也迫使人类不断寻找一种新型且来源丰富的高分子材料来代替现在使用的由石油资源得到的高分子材料。因此,越来越多新型高分子材料的使用,有效地降低了人类对日益减少的不可再生资源的依赖。

另外,这种以石油为基础合成的高分子材料,由于其优良的稳定性,导致了它在自然界中的分解时间过长或有的甚至根本不分解,其中含有的有毒有害物质对环境造成了严重甚至不可逆的污染,如废弃的塑料膜存在于土壤中阻碍农作物根系的发育和对水分、养分的吸收,使土壤透气性降低导致农作物减产;动物食用废弃的塑料膜后会造成肠梗阻而死亡;流失到海洋中或废弃在海洋中的合成纤维渔网和钓线已对海洋生物造成了相当的危害,这些都已经成为倍受关注的

全球性问题,因此迫切需要研制对环境友好的由可再生资源制备的材料。

随着人们日益对环保问题的重视,可生物降解且具有良好的经济性的聚合物材料引起人们极大的兴趣。据统计,2012 年全世界可生物降解塑料的需求量达到 28 万 t,北美、欧洲、亚洲市场对生物降解塑料的需求量将以每年 15% 的速度增长,到 2017 年需求量将达到 55 万 t/a。生物降解聚合物中有一大类是脂肪族聚酯,这类聚酯的主要品种有聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚乳酸(PLA)和聚羟基酸酯(PHB)等。在这些材料中,目前研究较多且已经有一定生产规模的是 PLA,如美国卡基尔·道聚合物公司和日本的三菱树脂公司都有了较大规模的 PLA 生产线。

PBS 于 20 世纪 90 年代进入材料研究领域,并迅速成为可广泛推广应用的通用型完全生物降解塑料研究的热点材料之一,与 PCL, PHB, 聚羟基脂肪酸酯(PHA)等降解塑料相比, PBS 具有价格低廉、力学性能优异等特点;而与价格接近的 PLA 相比, PBS 又具有加工方便,可适应目前常规的塑料加工工艺,耐热性能好的特点,其热变形温度可以超过 100℃(PLA 的耐热变形温度只有 60℃左右)。而且 PBS

联系人:杨金明,硕士,工程师,主要从事高分子材料加工与改性工作。

收稿日期:2014-11-28

合成的原料来源既可以是石油资源,又可以通过生物质资源发酵得到,因此引起了科技和产业界的高度关注。在这些可完全降解的脂肪族聚酯中,PBS成为目前最具有产业化前景的通用型降解塑料之一。

1 PBS的合成技术

脂肪族聚酯的合成方法有生物发酵法和化学合成法两种,但由于前者的生产成本较高,所以目前国内外一般采用化学合成法来生产PBS^[1]。化学合成法可对产品进行分子设计,合成成本也较低,又包括直接酯化法、酯交换法和扩链法。

1.1 直接酯化法

先在较低反应温度下将丁二酸与丁二醇加入反应器中,加入一定量的催化剂进行酯化反应,形成有端羟基的预聚物,然后再在高温、高真空的条件下脱除二元醇,即生成PBS。直接酯化缩聚法生成PBS主要可分为3种方法:

(1) 熔融缩聚法。

熔融缩聚法^[2-6]是目前普遍采用的一种生产PBS的聚合方法,其采用两步合成法。首先在较低温度下将丁二酸和丁二醇酯化,随后加入催化剂,在高真空条件下,采用更高的温度进行缩聚反应。

(2) 溶液缩聚法。

溶液缩聚法^[7]是使用不同的溶剂,在一定的温度下反应一定的时间让溶剂带走一部分水,丁二酸和丁二醇完成酯化,采用更高的温度进行缩聚反应。

(3) 熔融溶液相结合法。

中国科学院上海有机化学研究所^[8]使用了溶液与熔融相结合的方法来生产PBS,使用甲苯作为溶剂,先溶液法酯化24 h,升温蒸出甲苯。然后加入催化剂,再在高温高真空下熔融缩聚得到分子质量高的共聚物。但熔融溶液相结合法也有其缺点,即反应时间太长、效率比较低,需进一步研究改进。

1.2 酯交换法

以二元酸二甲酯或二乙酯与等物质量的二元醇,在高温、高真空条件下经催化剂催化脱甲醇或乙醇,从而制得PBS,但是这种方法的生产成本相对较高。

1.3 扩链法

由于前两种合成反应过程中同时存在着逆方向的解聚反应,平衡常数较小,并且在反应过程中需要不断地排除小分子物质,以控制化学反应向正方向进行,从而获得所需相对分子质量较高的PBS。但在反应过程中,特别是在反应后期,温度往往超过200℃,不可避免地会出现脱羧、热降解、热氧化等副反应,这样就会影响相对分子质量的提高。因此为了进一步提高相对分子质量,扩链反应往往是个不错的选择。

择。

对于扩链法,在工艺上首先使丁二酸与丁二醇进行酯化和预缩聚,合成含有端羟基的低分子量PBS预聚物(分子量低于10 000),然后在一定条件下,加入扩链剂,对其进行扩链,在短时间内,使PBS的数均分子量迅速到达十多万,并且分子量分布较窄($M_w/M_n=1.4\sim 1.8$),远比现有的扩链方法合成PBS的分子量分布窄。相对于直接缩聚法,该工艺流程简单,对反应条件要求的苛刻程度低,具有聚合时间短,设备要求低,特别是对真空要求没有直接缩聚法高,所合成的PBS不仅分子量较高,且分子量分布也较窄。另外,合成成本低,易于工业放大。该工艺由于对真空要求相对较低,PBS预聚物合成时间较短,可有效避免使用直接缩聚法合成PBS过程中丁二醇在高温高真空条件下的环化反应,生成副产物四氢呋喃的问题,而且具有便捷、高效、设备投资低等优点,因此近年来在国内外很受重视^[9-11]。

2 PBS的改性

PBS是非常有前途的可生物降解高分子材料,有着优良的性质,比如生物降解性、熔融可加工性、耐热、耐化学药品性等,因此具有十分重要的理论研究与实际应用价值。然而,在实际应用中由于PBS为脂肪族直链结构聚酯,从而导致熔体强度过低,使得其稳定性及加工性达不到使用要求,不能用流延、吹塑等工艺进行成型加工,这大大阻碍了PBS实际应用。另外,由于PBS的价格较贵,这也在一定程度上限制了它的应用。因此有必要采用各种方法对其进行改性并降低其生产成本,这就成为研究的热点。目前,对PBS进行改性的方法大体有以下几类。

2.1 PBS基脂肪族共聚酯

共聚是调节和改善聚合物物理性质的有效手段之一,通过改变主链上的化学结构来实现对PBS的改性。若在主链上引入具有侧链的共聚单元,则可减少主链的对称性,从而降低均聚物的结晶性能,提高其生物降解速度和断裂伸长率,具有很高的应用价值。共聚改性的组分一般有脂肪族组分和芳香族组分,添加脂肪族组分可改善其脆性和提高其生物降解性。在PBS的合成过程中加入其它脂肪族组分较多,如乙二醇、丙二酸、己二醇、己二酸等,这一种常用的改性PBS的方法,可以有效地改善PBS的脆性,并能提高其生物降解性和相容性。

在PBS合成过程中芳香族组分的加入可以提高其刚性和熔点,改善力学性能,芳香族的改性剂主要有对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸等。加入芳香族成分进行共聚的最大好处是能够大幅度地改善共聚酯的力学物理性能和热性能,但同时缺点是共聚酯的生物降解性能可能大幅度的下降,因此必须控制非脂肪族共聚物的加入比例,以使共聚酯

的生物降解性能和力学性能可以同时达到使用要求。

2.2 PBS 基共混复合物

与一般塑料类似, PBS 既可以与普通材料如聚酯[聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等]、PLA 等进行共混,还可以与淀粉、纤维素天然材料等进行共混,又可以与碳酸钙、玻璃纤维等无机填料进行共混。共混可以提高 PBS 的力学性能并降低其生产成本,因此对 PBS 共混是改善其性能的一种很有前景的方法。共混法的优点是可以大幅增加 PBS 的物理力学性能,而且很多复合组分本身也具有很好的可生物降解性。同时由于某些共混组分的加入,在一定程度上降低 PBS 的成本。

(1) PBS/PLA 共混改性。

PLA 也是一种具有良好生物降解性和生物相容性的材料,但是由于 PLA 的分子链刚硬、支链数量少、导致了其热加工稳定性差、熔体黏度低、制品韧性差等缺点,而且其结晶速度也比较慢,这都限制了其应用性。如果将 PBS 与 PLA 进行共混可改善 PLA 的缺点,综合两者的优点。Zou Jun 等^[12]采用熔融反应共混法,将 PLA 与 PBS 进行增黏改性,并且使用过氧化二苯甲酰(BPO)作为引发剂,从而使 PLA 和 PBS 自身或相互发生支化/交联反应,进而提高 PBS/PLA 共混物的熔体黏度^[13]。研究了该 PBS/PLA 反应共混物的流变性能、凝胶分数、热性能、力学性能和断面微观形貌。结果表明, PBS/PLA 反应共混物的转矩和凝胶分数均增大; PBS/PLA 反应共混物的结晶性和熔点(T_m)较纯 PBS 有所下降,因为 PLA 的加入破坏了 PBS 分子链的规整性,影响了链间的紧密、有序排列。而且随着 BPO 用量的增加, PBS/PLA 反应共混物的断裂伸长率、拉伸强度、冲击强度均有所提高,在材料应用领域具有很大的发展潜力。

(2) PBS/淀粉、纤维素共混改性。

如果在 PBS 中加入一定量的淀粉或纤维素,既可以提高 PBS 的可加工性能和降解性,且对环境没有污染,还可以降低应用成本。但是两者共混改性也有一定困难,由于淀粉和纤维素都是多羟基的大分子结构,而且是亲水性的,分子间作用力较强,与疏水性的 PBS 是不相容的,如果简单共混,由于会产生相分离而导致材料的加工性能很差,因此提高 PBS 与淀粉等天然大分子的相容性,是改善材料加工性能的关键。可通过物理/化学手段对淀粉或纤维素进行改性,降低其分子间的相互作用,且还可在体系中引入两性增容剂,来提高界面性能,使两种材料相容,从而制得耐水性、力学性能及加工性能良好的复合材料,同时降低成本。

Song Congyu 等^[14]将 PBS 与玉米淀粉按照一定比例进行共混,并且在一定实验条件下,通过密炼机密炼,然后注射成型制出了淀粉基共混材料,并对共混体系的性能进行了研

究。结果表明, PBS/淀粉共混可以有效地增加体系的硬度并提高其维卡软化温度,并且对淀粉的防水性能也有一定的改善。此外, PBS 的加入有利于淀粉的成型加工,并且降低了 PBS 的成本。而且还可以通过调节两者的共混比例,从而达到控制 PBS/淀粉共混物的降解速率的效果。李陶等^[15]以甘油作为增塑剂,将玉米淀粉与改性后的 PBS 共混制备出了相容性和力学性能都很好的 PBS/淀粉共混材料。结果表明,将淀粉与可降解的脂肪族聚酯共混,是克服淀粉固有缺陷并保持其环境友好性的最为经济有效的方法。且随 PBS 含量的提高能够显著降低材料的降解速率,从而为制备降解速率可控的环境友好型高分子材料提供了新途径。

(3) PBS/无机填料共混改性。

PBS 与碳酸钙及玻璃纤维等无机填料进行共混改性时,由于两者不相容,没有办法进行直接共混,因此可以对无机填料进行表面处理,以避免填料的简单填充,从而达到两者共混的相容性。通常情况下,可以加入一定量的偶联剂或润滑剂等加工助剂,与 PBS 在双螺杆挤出机中共混,从而达到高填充与增强的目的,以得到性能满足要求的 PBS 复合材料。

S. R. Suprakas 等^[16]将硅酸盐与 PBS 进行共混对其进行改性,合成了不同性能的 PBS/层状硅酸盐复合材料,并研究了其纳米结构和界面形态对其流变性能的影响。结果表明,其中的凝聚结构对产物的力学性能有影响。

Y. Shih 等^[17]也使用溶液混合的方法将不同比例的 PBS 与有机改性过的层状硅酸盐(OMLS)进行共混。研究发现,这种有机/无机纳米复合材料的各方面性能均强于纯 PBS。X 射线衍射结果显示,层状硅酸盐的层间被改性剂填充,且其层间距增加了约 294 nm。热失重分析显示,这种有机/无机纳米复合材料的热稳定性由于层状硅酸盐的加入量不同,复合材料的玻璃化转变温度提高 5~20℃。可应用于包装、餐饮、农用薄膜、农药及化肥缓释材料、生物医用高分子材料等领域。而且综合性能优异,性价比合理,因此具有良好的应用推广前景。

2.3 其它改性方法

除了以上两种常用的对 PBS 改性的方法以外,还有其它几种改性方法。比如,可改善 PBS 的力学性能,提高其拉伸弹性模量和屈服强度,降低断裂伸长率的辐射交联法;可提高 PBS 的拉伸性能和柔韧性,降低断裂伸长率的纤维改性法;可细化 PBS 的球晶尺寸,使球晶规整均匀,提高其结晶温度的成核剂改性法。

3 PBS 的应用

PBS 作为一种生物可降解高分子材料具有无毒、可生物降解及生物相容性较好等优点,具有极为广泛的用途。

PBS 力学性能十分优异,接近聚丙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;耐热性能好,热变形温度接近 100℃,改性后使用温度接近 100℃,可用于制备冷热饮包装和餐盒,克服了其它生物降解塑料耐热温度低的缺点;加工性能非常好,可在现有塑料加工通用设备上完成各类成型加工,是目前降解塑料加工性能最好的,同时可以共混大量碳酸钙、淀粉等填充物,得到价格低廉的制品;PBS 可用于缓释农药和肥料,此外还可以制成渔网、可降解农用地膜,和移植植物用的一次性器皿等。利用其可降解性制成可降解包装材料主要有垃圾袋、食品袋、各种瓶子和标签等。还可以利用 PBS 的可生物降解性,作为药物的载体植入体内,在药物释放完之后不需要再经手术将其排出,可以减少用药者的痛苦和花费。PBS 除了可以用作药物释放载体,还可用于软组织修复和组织工程支架材料等生物医药领域,这类研究还在进行中^[18]。

PBS 生产可通过对现有通用聚酯生产设备稍作改造即可进行。目前国内聚酯设备产能严重过剩,改造生产 PBS 为过剩的聚酯设备提供了新的用途。另外,PBS 只有在堆肥、水体等特定微生物条件下才发生降解,在正常储存和使用过程中性能非常稳定。

4 结语

PBS 作为重要的生物可降解材料之一,其应用价值已经获得了认可,现在研究热点主要集中在创新合成途径、改进生产工艺以提高 PBS 聚合物的分子量;对 PBS 进行改性或与其它材料复合制成综合性能优异的复合材料;寻找价格低、来源广的填料,降低产品的成本等方面。

目前,在 PBS 的某些应用研究领域还存在局限,如不同研究者提出的观点存在着较大的矛盾,且基础理论还需要进一步的完善。随着研究的深入,PBS 的综合性能将不断得到

提高,而其制品的价格将大大降低,并逐渐取代传统塑料,实现可持续发展。

参考文献

- [1] 娇云凤. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)合成工程化研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
Jiao Yunfeng. Study on the engineering synthesis of PBS[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2011.
- [2] Yang Jing, et al. Biomacromolecules,2004,23(5):209-218.
- [3] Ba Chaoyi, et al. Biomacromolecules,2003,31(4):1 827-1 834.
- [4] Papageorgiou G Z, et al. Biomacromolecules,2007,25(8):2 437-2 449.
- [5] Li Yudong, et al. Biomacromolecules,2008,41(9):3 157-3 164.
- [6] Li Yudong, et al. Ind Eng Chem Res,2009,48(3):4 817-4 825.
- [7] Ajioka M, et al. Polym Degrad Stab,1998,59(8):137-143.
- [8] Zhang Shiping, et al. Chinese Journal of Organic Chemistry,2003,23(9):1 008-1 012.
- [9] Schacker O, et al. Macromol Mater Eng,2001,286(9):382-387.
- [10] Nery L, et al. Macromol Chem Phys,2004,205(7):448-455.
- [11] Tserkia V, et al. Polym Degrad Stab,2005,91(5):377-384.
- [12] Zou Jun, et al. Plastics Science and Technology,2013,43(4):84-88.
- [13] Masumi T, et al. Polym Degrad Stabil,2008,93(10):1 909-1 916.
- [14] Song Congyu, et al. China Plastics,2006,20(4):65-67.
- [15] 李陶,等. 化学研究与应用,2009,21(7):994-997.
Li Tao, et al. Chemical Research and Application,2009,21(7):994-997.
- [16] Suprakas S R, et al. Macromolecules,2003,36:2 355-2 367.
- [17] Shih Y, et al. Journal of Polymers and the Environment,2007,15(2):151-158.
- [18] 张世平,等. 高分子通报,2011,21(3):86-93.
Zhang Shiping, et al. Polymer Bulletin,2011,21(3):86-93.

金发科技将增生物降解塑料内销比例

金发科技近日在上证 e 互动上透露,公司生产的完全生物降解塑料在欧洲市场不仅有价格优势,根据客户需求制作个性化产品也是公司的一大优势。

金发科技同时表示,生物降解塑料今后将更多地应用于国内市场,欧洲出口的比例将逐步下降。

金发科技主营改性塑料的研制、生产和销售,也从事部分塑料原材料的进出口贸易。(全景网)

美国塑料工业协会:NPE 2015 已创新纪录

美国塑料工业协会(SPI)称,就展览空间而言,即将在佛罗里达州奥兰多举行的 2015 年国际塑料展览会(NPE)将成为 NPE 历史上规模最大的一次展会。

参展商占据的展览面积约为 9.66 万 m²,已经赶上 2000 年的历史最高记录——参展商的数量还在增加,因此这一数值将继续上涨。

在 1 月 26 日召开的新闻发布会上,SPI 称,展览公司指出上届 NPE(2012 年)的成功是他们支持本届展会的一个主要因素,塑料领域的“持续发展”是另一个因素。

SPI 贸易展览和会议高级副总裁表示,很多参展商将会在展会上运转设备,整个展览楼层将带来一场制造业的动态全景。

这场展会将为观展者创造很多看到最新技术和尖端材料的机会、与设备和产品专家交流的机会,并且为买家提供在投资前就先测试的难得机会。

NPE 2015 将在 2015 年 3 月 23~27 日于美国奥兰多橘郡会议中心召开。NPE 由 SPI 主办,是美国规模最大、历史最悠久的塑料展览会,也是世界第二大塑料行业盛会。从 1946 年开始,每 3 年举行一届,时至今日 NPE 在参展商、展览面积、规模、参观者人数等方面均保持稳步增长。(慧聪塑料网)