

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.022

聚丁二酸丁二酯的改性及其泡沫材料的研究进展*

周洪福¹,王向东¹,马春梅²,崔佳勇¹,崔荣建¹

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048; 2.北京首钢实业有限公司,北京 100043)

摘要:根据近几年来国内外公开发表的文献,综述了聚丁二酸丁二酯(PBS)的改性方法及其发泡工艺的研究进展,并指出了PBS泡沫材料研究过程中亟待解决的问题。

关键词:聚丁二酸丁二酯;改性;泡沫

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0094-04

Research Progress in Modification of Poly (butylene succinate) and Its Foam Materials

Zhou Hongfu¹, Wang Xiangdong¹, Ma Chunmei², Cui Jiayong¹, Cui Rongjian¹

(1. School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China ;

2. Beijing Shougang Industry Limited Company, Beijing 100043, China)

Abstract : According to the literatures published at home and abroad in recent years, the modification methods and foaming process of poly (butylene succinate) (PBS) were reviewed and the problems that need to be solved urgently in researching PBS foam materials was pointed out.

Keywords : poly (butylene succinate) ; modification ; foam

随着石油化工产业的迅速发展,塑料在人们日常生活中的应用越来越广泛。但是由于大多数塑料废弃物不易降解,给人们的生存环境造成了很大的污染。因此国内外许多专家和研究人员纷纷对生物降解塑料进行了大量的研究。生物降解塑料既能发挥塑料本身的优良性能,又能够在其废弃后不给环境带来污染,可以通过生物(酶)迅速分解。其中具有较好生物降解性的脂肪族聚酯是最有发展前景的一种,如聚羟基烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)和聚丁二酸丁二酯(PBS)等^[1-2]。这类聚合物的主链大都由易水解的脂肪族酯键连接,分子链柔顺,易被微生物或酶分解。

PBS是一种热塑性全生物降解塑料,由丁二酸和丁二醇缩聚反应得到。它既可以通过石油化工产品来合成,也可通过纤维素、奶业副产物、葡萄糖、果糖、乳糖等自然界可再生农作物产物,经生物发酵生产,从而实现来自自然、回归自然的绿色循环生产。

PBS的优点:(1)其塑料薄膜制品埋入土壤3个月后可以实现全生物降解;(2)其力学性能十分优异,接近聚丙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS);(3)其耐热性非常好,热变形温度接近100℃,改性后使用温度也能接近100℃。但是由于PBS是线型高分子,分子量较低,导致其黏弹性比较差,在挤出发泡时出现泡孔塌陷、破裂、起皱等问题。为解决上述问题,国内外很多研究人员进行了大量的改

性研究。

1 PBS的改性方法

1.1 PBS的扩链改性

以缩聚法得到的线型PBS的分子量较低,需进一步提高其分子量,优化分子链结构,才能得到具有良好性能的PBS树脂。通过采用扩链剂进行扩链的方法提高其分子量、优化分子链结构是目前提高PBS性能的主要研究热点。常用的扩链剂有异氰酸酯扩链剂、唑啉型扩链剂、环氧基扩链剂等。

曾剑兵等^[3]将六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为扩链剂合成了含有聚左旋乳酸(PLLA)和PBS链段的聚氨酯。该方法不仅避开了合成PLLA传统的开环聚合而获得较高的分子量,而且由于引入了PBS链段,克服了PLLA的脆性。Lim Sang-Kyun等^[4]利用HDI三聚体对PBS进行了扩链交联研究,提高了PBS的分子量和熔体黏弹性,制得PBS泡沫材料。王瑞侠等^[5]以丁二酸和丁二醇为原料,在四异丁基钛酸酯的催化下,缩聚聚合得到PBS,然后再以HDI为扩链剂对PBS进行熔融反应扩链。经测试发现,扩链后PBS的结晶度下降,拉伸强度大幅提高。酒永斌等^[6]利用马来酸酐和

*北京工商大学青年教师科研启动基金项目(QNJ2011-49)、北京市大学生科学研究与创业行动计划建设项目

联系人:周洪福,主要从事纳米材料和泡沫材料的研究

收稿日期:2012-05-11

PBS 进行熔融挤出扩链,制备了马来酸酐接枝 PBS,再将其加入到 PBS 和淀粉的合金中作为增容剂,改善了合金的力学性能。

秦林林等^[7]采用 3 种不同的扩链剂[2'-4- 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2'-2- 双(2- 恶唑啉)和 ADR-4370]对 PBS 进行扩链。结果发现,3 种扩链剂的加入均可提高 PBS 的力学性能,维卡软化温度略有提高,其中 ADR-4370 扩链剂无毒无污染,在土壤堆肥情况下,其降解性和纯 PBS 相差不大,是一种可以广泛使用的扩链剂。

1.2 PBS 的纳米复合

无机纳米粒子由于界面效应强,可以细化晶粒,特别是能够在“分子水平”上与基体树脂进行理想复合,可显著改善聚合物的各项性能。Bian Junjia 等^[8]利用纳米二氧化硅粒子与 PBS 进行熔融共混,研究发现,由于二氧化硅纳米粒子具有成核作用,随着二氧化硅含量的增加,PBS 的半结晶时间、拉伸强度及断裂伸长率下降,模量和屈服强度升高。Wang Guoli 等^[9]将原始多壁碳纳米管与 PBS 进行共混,对其复合材料的流变、结晶和热稳定性进行了研究,发现碳纳米管可以很好地分散到 PBS 基体中。在流变性能方面,碳纳米管的加入提高了 PBS 基体的复数黏度、储能模量及损耗模量,降低了损耗因子;同时,碳纳米管作为异相成核剂提高了 PBS 的结晶温度,使 PBS 的热稳定性有很大提高。Y. Someya 等^[10]将 PBS 和不同有机化改性的蒙脱土进行熔融插层,注射成型,研究发现,蒙脱土的插层度越高,复合材料的拉伸模量和弯曲模量越高,拉伸强度越低。由于蒙脱土作为异相成核剂促进了 PBS 的结晶,使得其结晶温度和熔融焓均得到很大的提高。石瑞等^[11]采用自制的有机蒙脱土和 PBS 通过熔融插层法制备了 PBS/蒙脱土纳米复合材料,考察了不同蒙脱土含量对 PBS 的影响,研究发现,PBS 分子链插入到蒙脱土层间后,使得蒙脱土层间距变大,导致 d_{001} 衍射峰消失;随着蒙脱土含量的增加,PBS 的耐热性增强,玻璃化转变温度降低。高山俊等^[12]利用 TDI 和淀粉纳米晶(NTST)在有机溶剂中进行接枝改性,制备出 TDI 改性的淀粉纳米晶(NTST),然后再与 PBS 进行熔融共混,制备了 PBS/NTST 纳米复合材料。研究发现,改性后的淀粉纳米粒子具有亲油性、低表面能的特点,并且其可以在 PBS 基体中均匀分散,提高了 PBS 基体的力学性能和热学性能。缪文虎等^[13]利用熔融共混法制备了 PBS/淀粉复合材料,研究了该复合材料的力学性能、微观形貌、晶型结构和热性能;结果表明,随着淀粉加入量的增加,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度大幅下降,拉伸模量和弯曲模量升高。在样品的断裂面出现淀粉的脱落痕迹,复合材料中 PBS 和淀粉之间有明显的界面,存在一些空隙,两者的相容性较差,

导致在拉伸过程中,出现应力集中,材料的某些力学性能下降。淀粉的加入使得 PBS 的结晶温度和熔融温度均向低温方向移动,并且随着淀粉含量的增加,复合材料的热稳定性呈下降趋势。

总的来看,纳米材料能够在很大程度上提高 PBS 的结晶、流变和力学性能。但是纳米材料在 PBS 中的良好分散和界面结合的效果可见一斑,其仍是一个需要长期研究的问题。

1.3 PBS 的交联改性

除了对 PBS 进行扩链和纳米复合以外,利用多官能度的助剂与 PBS 进行化学交联,也是提高 PBS 综合性能的方法之一。Huang Xi 等^[14]利用紫外光对含有光敏剂和交联剂的 PBS 进行照射,制备出交联型 PBS。研究发现,交联后的 PBS 的玻璃化转变温度升高,熔融温度和结晶度下降,同时,硬度和热稳定性也得到大幅提高。Song Chunlei 等^[15]在高温下用 γ 射线对 PBS 片材进行辐射,制得交联 PBS。研究发现,这种 PBS 与普通的 PBS 相比,具有很高的凝胶含量和更好的耐热性。D. J. Kim 等^[16]将交联剂过氧化二异丙苯(DCP)和 PBS 在高温下共混,制备出交联型 PBS。该 PBS 随着交联剂含量的增加,凝胶含量提高,进而提高了 PBS 的拉伸性能和弹性;另外,还发现交联 PBS 具有成核剂的效果,提高了 PBS 的结晶温度。孙重晓等^[17]利用 DCP 引发 PBS 交联,提高 PBS 的抗撕裂性能。研究表明,随着 DCP 含量的增加,PBS 的凝胶含量逐步提升,最高达 13% 左右。对 PBS 的结晶和熔融行为进行研究发现,不管是纯 PBS 还是交联后的 PBS 均出现了双熔融峰,交联后的 PBS 的结晶度降低,抗撕裂强度大幅增加。

但是这种 PBS 产品由于受到交联的影响,生物降解性能大幅下降,同时交联后的聚合物会产生凝胶,影响其加工成型性能。

1.4 PBS 的共聚改性

对于 PBS 的改性,除了上述方法以外,研究人员在聚酯主链中引入其它聚合物,提高 PBS 的综合性能并降低水解的不稳定性。Zheng Guang-Can 等^[18]通过两步合成法将对二氧杂环己酮和六亚甲基二异氰酸酯作为扩链剂分别与二醇封端的 PBS 进行缩聚,制备出聚对二氧杂环己酮-PBS 嵌段共聚物。研究发现,PBS 和聚对二氧杂环己酮在无定形区是相容的,PBS 的引入不但没有改变聚对二氧杂环己酮的晶格结构,而且还改善了聚对二氧杂环己酮的结晶能力。Wang Guoli 等^[19]将丁二酸、1,4- 丁二醇和 1,2- 辛二醇通过两步法进行酯化缩聚,制得长支链 PBS 共聚物。研究发现,1,2- 辛二醇嵌段的引入降低了 PBS 的玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度和结晶度,但却提高了 PBS 的热稳定性,

改善了 PBS 的流变性质(复数黏度、储能模量、损耗模量),在拉伸强度没有明显降低的前提下,大幅提高了断裂伸长率。余瑾等^[20]以丁二酸、丁二醇和环己烷二甲醇进行熔融缩聚,制得无规共聚物。研究表明,共聚后 PBS 的熔点降低,但热分解温度提高, PBS 的晶体结构没有发生明显变化。徐永祥等^[21]以丁二酸、丁二醇和丙二醇为原料,通过熔融缩合法制得 PBS、聚丁二酸丙二酯(PPS)和 PBS 与 PPS 的共聚物(PBSPS),并利用氢元素的核磁谱图、DSC 等对所得产物的结晶结构和结晶动力学等进行了结晶行为的表征。研究发现, PBSPS 的结晶晶型和 PBS 一致,说明丁二酸丁二酯处于晶区,而丁二酸丙二酯处于无定形区,并且在升温熔融过程中可以看到有多重熔融峰。研究者认为这是由于聚酯在升温过程中熔融-重结晶的结果。

孙杰等^[22]利用乙二醇、己二醇、己二酸 3 组分分别与丁二酸和丁二醇共聚合成了丁二酸丁二酯-丁二酸乙二酯共聚物、丁二酸丁二酯-丁二酸己二酯共聚物、丁二酸丁二酯-己二酸丁二酯共聚物。运用红外光谱和核磁谱图证明了产物聚合成功。用 GPC 测试了产物的相对分子质量,用 DSC 表征了产物的熔点和结晶度,发现共聚以后产物的熔点仍然在 100℃ 以上,但拉伸强度降低、断裂伸长率提高。由于进行 PBS 共聚反应的条件比较复杂,产量较小,不适合进行大规模的工业化生产。

1.5 PBS 共混改性

在 PBS 的改性方法中,最简单的方法是将 PBS 与其它性能较好的树脂进行共混。Yang Jinjun 等^[23]将 PBS 和聚己二酸丁二酯(PBA)进行共混,研究了两者的相容性,发现两者共混后,出现了分级结晶。据推测, PBS 能够促进 PBA 的 α 结晶,也就是说 PBA 的结晶是可控的。Tsi Hung-Yi 等^[24]将乙烯丙烯弹性体(EPR)树脂和 PBS 进行熔融共混,制备出半生物降解的热塑性弹性体。研究发现, PBS 与 EPR 的质量比在 70:30 到 30:70 之间时混合性良好。所有混合物的玻璃化转变温度在 -35℃ 左右。通过动态力学分析测试发现,随着 EPR 用量的增加,混合物的损耗因子增加,说明 EPR 的添加增强了 PBS 的冲击性能。He Yi-Song 等^[25]用氯仿作溶剂,将 PBS 和聚丁二酸乙二酯(PES)进行溶液共混和涂膜,制备了可生物降解混合物。研究发现,两者具有部分相容性,晶体结构没有发现明显变化。PBS 的结晶速率随 PES 用量的增加,呈先降后升趋势;而 PES 的结晶速率随 PBS 的用量增加而稳步提升。罗发亮等^[26]将 PBS 和 PLA 熔融共混制备了 PBS/PLA 共混物,研究了共混物组成、温度、剪切速率等因素对共混物流变性能的影响。结果发现,随着 PLA 用量的增加,表观黏度、剪切敏感性逐渐增大。

从以上研究人员的分析可以看出, PBS 共混改性的最

大问题是共混物的相容性问题。

通过扩链、纳米复合、交联、共聚和共混等 5 个方面对 PBS 的黏弹性和结晶行为及力学性能进行改性的研究分析可以看出,目前所期待的高性能 PBS 的分子结构是长链支化、微交联型。

2 PBS 泡沫的制备方法

目前,对于 PBS 泡沫材料的制备报道很少,大多数集中在间歇式化学发泡上,即先通过混合设备将 PBS 和各种助剂或填料(包括化学发泡剂)混合在一起,然后再通过模压法、烘箱加热法或辐射交联法对混合物进行发泡。

2.1 模压法

李冠等^[27]采用双辊塑炼机将 PBS 树脂、交联剂(DCP)、助交联剂(TMPTAM)等进行混炼压片,然后在 160℃, 10 MPa 下进行模压化学发泡。研究发现, DCP 的加入能够在很大程度上提高 PBS 的熔体强度,但是对于发泡的提高幅度还是不够充分。因此他们又添加了助交联剂,进一步提高 PBS 的熔体强度,制备出了 PBS 泡沫材料。通过 DCP 交联后的 PBS 泡沫材料基本上为闭孔形态。随着 DCP 加入量的增加,泡孔尺寸逐渐减小,泡孔尺寸分布更加均匀。但是熔体强度太大也不好,会阻止泡孔的生长,泡孔壁较厚,泡孔密度增加。

2.2 烘箱加热法

Lim Sang-Kyun 等^[4]采用扩链剂、碳纤维、碳纳米管及蒙脱土等助剂或填料对 PBS 进行改性后,在烘箱中进行加热发泡。首先,他们利用两种不同的支化剂、化学发泡剂和 PBS 进行熔融共混,然后进行样条压制成型,最后在烘箱中于一定温度下进行化学发泡,制备了交联闭孔 PBS 泡沫材料。研究发现,随着发泡时间和发泡温度的增加,泡孔尺寸不断增加,但泡孔形态变得越来越不规则。发泡温度的上升使得 PBS 的黏度下降,泡孔的生长更加容易,泡孔尺寸也越来越大。泡孔形状大多数为椭圆形,闭孔结构。说明交联有助于泡孔稳定增长,阻止塌陷和破裂的产生。

他们还利用同样的烘箱制备方法,将碳纤维引入 PBS 的发泡过程中,研究了碳纤维对 PBS 发泡的影响^[28],并探讨了熔融共混法、溶液共混法及两者共用对碳纤维在基体中分散和界面结合效果的影响。研究发现,用熔融共混法制备的纳米复合材料的界面结合不好,用溶液共混法制备的纳米复合材料的分散效果差,同时利用两种方法制备的纳米复合材料的分散和界面效果最佳。最后,他们还研究了发泡温度和发泡时间对 PBS 泡沫材料泡孔形态的影响。研究发现,碳纤维的加入能够提高 PBS 熔体的黏弹性,进而制备出闭孔的 PBS 泡沫材料,同时碳纤维还可以在发泡过程中起到气泡成核剂的作用。随着发泡时间和发泡温度的延长,泡孔尺

寸逐渐变大。

然后,他们又将碳纳米管加入 PBS 基体中,采用同上述碳纤维一样的制备工艺,制得 PBS/碳纳米管纳米复合发泡材料^[29]。并对发泡材料的泡孔形态、热学性能和力学性能进行了研究。泡孔形态和碳纤维 PBS 泡沫的规律几乎相同。

最后,他们采用 3 种不同的纳米黏土对 PBS 泡沫进行改性,确定了最佳条件(制备方法、添加量、添加种类)并且测试了不同加工方法对泡孔结构、力学及热学性能的影响^[30]。通过 XRD 测试证明了纳米黏土与 PBS 之间的熔融插层结构,这种结构在熔体中可以起到物理交联点的作用,进而提高了 PBS 的熔体强度,有利于阻止泡孔的破裂和塌陷,尽可能多地得到闭孔泡沫材料。泡孔增长规律与前两者(碳纤维和碳纳米管)几乎一致。

2.3 辐射交联发泡

K. Bahari 等^[31]研究了 PBS 在不同辐射量电子束辐射下交联发泡的行为。他们首先将 PBS 和化学发泡剂在密炼机上进行混合,将制得的样条在空气中进行电子辐射,最后再将辐射后的样条在 200℃ 下进行模压发泡。实验结果表明,经辐射交联后的 PBS 的凝胶含量上升,在一定程度上可以提高 PBS 的熔体强度,但是过度交联又会限制泡孔的生长。研究发现,随着发泡剂用量的增加,泡孔尺寸成倍增长。

3 结语

PBS 原料来源丰富,不需要消耗石油且可以完全生物降解,具有良好的性能和广泛的应用。但是其熔体强度低,可发泡性差,发泡受到一定程度的限制。目前,大多数研究人员通过扩链、纳米复合、交联、共聚和共混等方法对 PBS 进行改性,以改善 PBS 熔体的黏弹性和结晶性能,进而提高其可发泡性,但仍然存在需要解决的问题:

(1) 在扩链改性和交联改性过程中,凝胶含量的控制。凝胶含量过高会导致 PBS 的加工性能变差,可发泡性也会受到很大影响。

(2) 在纳米复合过程中,纳米粒子受到自身比表面积较高、容易团聚及其惰性表面的影响,其在 PBS 基体中的分散性和界面结合的提高成为研究热点。

(3) 在共混过程中,共混物料之间的相容性问题也是一个重点研究的方向。

参考文献

[1] Mazzocchetti L, et al. *Macromolecules*, 2009, 42 (20): 7811–7819.

[2] Ojijo V, et al. *Polymer*, 2012, 53 (2): 505–518.
 [3] 曾建兵,等. *高分子学报*, 2009 (10): 1018–1024.
 [4] Lim Sang-Kyun, et al. *Macromolecular Research*, 2008, 16 (3): 218–223.
 [5] 王瑞侠,等. *池州学院学报*, 2010, 24 (3): 19–20.
 [6] 酒永斌,等. *化工新型材料*, 2006 (4): 37–40.
 [7] 秦林林,等. *沈阳化工大学学报*, 2011, 25 (4): 326–329, 334.
 [8] Bian Junjia, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116 (2): 902–912.
 [9] Wang Guoli, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121 (1): 59–67.
 [10] Someya Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91 (3): 1463–1475.
 [11] 石瑞,等. *非金属矿*, 2011 (5): 15–17.
 [12] 高山俊,等. *化学与生物工程*, 2011, 28 (5): 37–41.
 [13] 缪文虎,等. *塑料科技*, 2011, 39 (4): 86–90.
 [14] Huang Xi, et al. *Polymer for Advanced Technology*, 2011, 22 (5): 648–656.
 [15] Song Chunlei, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure Applied Chemistry*, 2001, 38 (9): 961–971.
 [16] Kim D J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81 (5): 1115–1124.
 [17] 孙重晓,等. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27 (10): 78–80.
 [18] Zheng Guang-Can, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2010, 49 (2): 269–285.
 [19] Wang Guoli, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117 (5): 2538–2544.
 [20] 余瑾,等. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25 (11): 16–18.
 [21] 徐永祥,等. *高分子学报*, 2006 (8): 1000–1005.
 [22] 孙杰,等. *中国塑料*, 2004, 18 (1): 43–45.
 [23] Yang Jinjun, et al. *Polymer*, 2011, 52 (15): 3460–3468.
 [24] Tsi Hung-Yi, et al. *Polymer Testing*, 2009, 28 (8): 875–885.
 [25] He Yi-Song, et al. *Thermochimica Acta*, 2012, 529 (10): 80–86.
 [26] 罗发亮,等. *宁夏工程技术*, 2010, 9 (3): 233–237.
 [27] 李冠,等. *工程塑料应用*, 2011, 39 (9): 13–16.
 [28] Lim Sang-Kyun, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2010, 50 (1): 100–110.
 [29] Lim Sang-Kyun, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2011, 50 (6): 1171–1184.
 [30] Lim Sang-Kyun, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51 (7): 1316–1324.
 [31] Bahari K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62 (3): 551–557.

昭和电工生物降解聚酯商业化

日本昭和电工公司不久前表示,该公司已开始在长野生产基地,以生物琥珀酸为原料,商业化生产可生物降解聚酯 Bionolle,并开始供应薄膜级产品的样品。昭和电工表

示,该产品将主要在印度的消费品包装中使用。

Bionolle 采用淀粉或糖类制成的琥珀酸为原料,其中约 50% 的原料为生物质,使用后可完全分解成水和二氧化碳。该产品现已应用于堆肥袋和地膜生产。(中化网)