

PBS 基生物降解材料的研究进展

高明¹, 王秀芬^{1*}, 郭 锐¹, 潘则林²

(1 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,
北京 100029; 2 中国科学院化学所, 北京 100080)

摘要: PBS(聚丁二酸丁二醇酯)是一种具有良好生物降解性的聚酯塑料。本文简述了 PBS 的基本特性、降解机理和制备方法, 对各种 PBS 基生物降解材料的特性进行了分析, 介绍了 PBS 基生物降解材料的研究进展。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; PBS 基生物降解材料; 降解

引言

脂肪族聚酯由于其生物降解性和经济性, 已成为国内外研究的热点。脂肪族聚酯的熔点大多较低, 不能单独作为塑料使用, 而聚丁二酸丁二醇酯(PBS)则属例外, PBS 因其良好的热稳定性和较高的分子量受到青睐。PBS 是一种新型的生物降解聚合物材料, PBS 降解与应用的研究始于 20 世纪 90 年代, 对于环境友好材料和生物材料而言, PBS 基降解材料的制备与应用系新兴的研究领域。本文择要介绍 PBS 基生物降解塑料的国内外研究进展。

1 PBS 基础物性

一种 PBS 产品 Bionole^[1] 为白色结晶型聚合物, 其比重为 1.2 左右, 熔点为 115℃, 燃烧热约为聚烯烃的 1/2 左右。表 1 和表 2 给出的 Bionole 基础物性和力学性能数据表明, Bionole 与低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)的基础物性和力学性能相近, 特别是从拉伸、弯曲、冲击特性等角度而言, Bionole 具有作为结构材料所应有的基本特性。

表 1 Bionole 与 PE, PP 的基础物性比较

Table 1 Basic properties of Bionole and PE, PP

基础物性	Bionole(PBS)	LDPE	HDPE	PP
密度/(g·cm ⁻³)	1.26	0.92	0.95	0.90
结晶化度/%	30~45	40	70	45
熔点 T _m /℃	114	110	129	163
玻璃化温度 T _g /℃	-32	-120	-120	-5
结晶化温度 T _c /℃	75	95	115	-5
分子量 M _w × 10 ⁴	5~30			
分子量分布 M _w /M _n	1.2~2.4	10	7	6
燃烧热/(J·g ⁻¹)	23.575	>45.980		

表 2 Bionole 与 PE, PP 力学性能比较

Table 2 Mechanical properties of Bionole and PE, PP

力学性能	Bionole(PBS)	LDPE	HDPE	PP
MFR(g/10min) JIS K7210	1~3	0.8	11	3.0
屈服强度/(kg·cm ⁻²)	355	100	290	300
断裂强度/(kg·cm ⁻²)	580	175	—	415
断裂伸长/%	600	700	300	800
弯曲强度/(kg·cm ⁻²)	177	—	—	420
弯曲模量/(kg·cm ⁻²)	5300	—	1200	13500
劲度/(10 ³ kg/cm ²)	6.5	1.8	12	13.5
IZOD 冲击值/(kg·cm ⁻²)	30	746	4	2

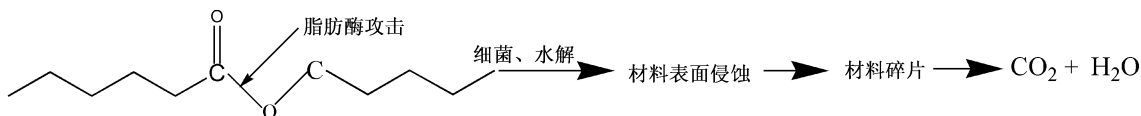
作者简介: 高明, 25 岁, 男, 北京化工大学硕士研究生, 从事生物降解性聚合物合成与改性的研究;

* 通讯联系人, email: resolute1978@yahoo.com.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 PBS 生物降解机理^[2]

脂肪族聚酯在微生物的作用下可发生降解,其微生物降解过程为:微生物首先侵蚀脂肪族聚酯表面,然后由微生物分泌的脂肪酶对聚酯中的酯键发生作用使其水解,脂肪族聚酯的微生物降解反应示意如下:



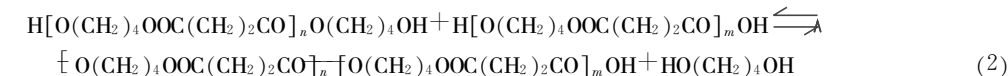
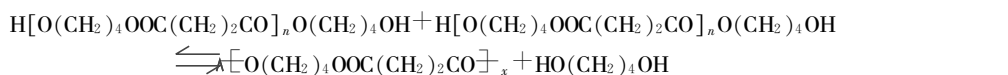
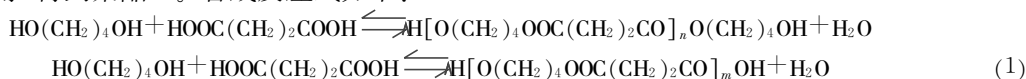
能够分解脂肪族聚酯的微生物种类很多,包括许多细菌和霉菌等,它们广泛分布在自然界中,其中以土壤中最多。PBS 基塑料理论上容易被微生物降解,但随其共聚组分、相对分子质量的不同,降解性有很大差别。酯键之间结合的亚甲基数为 4~8 时,脂肪族聚酯较容易降解。聚合物链中存在苯环结构和脂肪族醚键等,其生物降解性下降;PBS 的相对分子质量大以及亲水性差,不利于微生物的侵蚀、繁殖与生物降解。

3 PBS 基生物降解材料的合成与制备

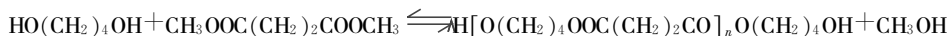
3.1 PBS 的合成

脂肪族聚酯的合成方法理论上有生物发酵法和化学合成法两种方法,生物发酵法的合成成本较高,对于 PBS 而言尚未见报道;化学合成法可对产品进行分子设计,合成成本较低,主要包括以下几种:

(1)直接酯化法:以丁二酸和丁二醇直接缩聚得到 PBS,其合成方法由两步完成:先在较低的反应温度下将二元酸与过量的二元醇进行酯化,形成端羟基预聚物;然后在高温、高真空和催化剂的存在下脱除二元醇,得到聚酯^[3]。合成反应式如下:



(2)酯交换反应法:二元酸二甲酯与等量的二元醇,在催化剂存在下,高温、高真空脱甲醇进行酯交换反应得到聚酯^[4],其反应式如下:



(3)扩链反应:上述直接酯化法和酯交换反应法均为缩聚可逆反应,其平衡常数较低,在反应过程中需不断排除小分子物质,以获得所需相对分子质量的聚酯。但在缩聚反应过程中,特别是在反应后期,温度往往超过 200℃,不可避免地出现脱羧、热降解、热氧化等副反应,从而影响相对分子质量的提高。为了进一步提高相对分子质量,往往选择扩链反应:利用扩链剂的活性基团与聚酯的端羟基反应,提高聚酯相对分子质量。常用的扩链剂主要有酸酐及二异氰酸酯等。

3.2 PBS 基生物降解材料的制备

3.2.1 PBS 基脂肪族聚酯 为改善 PBS 的降解性,加入己二酸、乙二醇等共聚组分^[4~9],在得到的产物 P(BS-co-BA)、P(BS-co-ES)中发现调节共聚组分的比例,可以改变聚酯的生物降解性;聚酯的

熔点和结晶性质对生物降解性有很大的影响,聚合物熔点越高越不利于生物降解;聚合物的无定形部分比结晶部分较容易生物降解。

3.2.2 PBS 基共聚塑料 普通 PBS 突出的缺点是熔点太低,应用受到限制。为此人们对 PBS 进行了较多的改性应用研究。芳香族聚酯的熔点高,但不能被微生物降解,当 PBS 中引入适量的芳环共聚组分时,既可提高其熔点又能保留生物降解性。有关研究^[10~12]指出随着引入芳环量的增加,聚合物的结晶度下降,降解性先上升后下降出现了极大值。这是因为聚合物的结晶度大小对生物降解性有影响,结晶度越大,降解越困难,而影响聚合物生物降解的主要因素是聚合物的结构,芳香族聚合物很难降解。在芳环含量较低时,结晶度起主要作用,随着芳环含量的增加,结晶度降低,生物降解性提高,在芳香二元酸的含量增大到一定程度时,芳环起了主导作用,随芳环含量继续增加,降解性下降。

3.2.3 PBS 基共混塑料 将 PBS 与普通塑料共混可提高 PBS 的机械性能、降低成本。例如 PBS 和芳香性 PBT 或 PET 共混,在较高温度及氮气保护下使其熔融并在混合阶段抽真空促进酯交换反应的发生,这样提高了两种聚酯的相容性以便于生产和加工^[13~16]。但熔融反应时间不能太长,以避免热降解等副反应发生。

在淀粉中填充 PBS 的研究也有报道。聚酯与淀粉共混时,首先将淀粉糊化处理,淀粉在水和热的作用下,发生糊化,以破坏淀粉的结晶;然后将糊化淀粉干燥后与聚酯在流变仪中共混^[17]。淀粉与 PBS 都是完全降解材料,但淀粉的机械性能差,选择合适的配比以得到既保留机械性能又最经济的材料还有待研究。

4 国内外 PBS 的应用现状及发展方向

现在国际上小批商业化的 PBS 聚酯产品有日本昭和公司的“Bionole”等。

日本昭和高分子公司以丁二酸、丁二醇为原料,加入己二酸共聚组分,开发了可生物降解的聚酯 Bionole^[18~21],并对其进行了各种改性和应用。Bionole 主要用于生产包装瓶、薄膜等,可小批量生产。

日本的尤尼吉卡公司用含有 PBS 和丁二酸乙二醇酯的共聚物制备具有高拉伸强度的生物降解性耐热皮芯聚酯单丝,皮层聚合物熔点比芯层低,制得的单丝在土壤中埋藏三个月后质量损失 3.6%。该公司还发明了将 PBS 和丁二酸乙二醇酯共聚物、聚己二酸丁二醇酯或聚癸二酸酯按不同比例纺成的同心三层结构的复合长丝,据称这种熔纺纤维具有优良的物理性能,而且能够完全降解。

德国 APACK 公司开发了 PBS 降解塑料薄膜,其降解性能和力学性能优良,已经应用于餐具以及食品包装业等。

日本 YKK 株式会社制造了一种由可生物降解树脂制成的成形制品。当用后丢弃时,能在微生物作用下分解而不危害自然环境或分解后造成公害。该成形制品由含连续相和分散相的多组分聚合物制成,连续相为 PBS 型或聚己二酸乙二醇酯型脂肪族聚酯,连续相可包括无机填料(例如滑石粉或碳酸钙等);分散相为聚乳酸。上述可生物降解树脂构成的成形制品可制成任意形状,尤其是作为拉链和可分离的紧固件^[22]。

金伯利-克拉克环球有限公司开发了一种亲水粘合用纤维。此种纤维可通过聚烯烃芯材料与高度可湿脂肪族聚酯共混物皮壳材料共纺制成。高度可湿脂肪族聚酯共混物的组成包括 PBS、丁二酸-己二酸丁二醇酯共聚物、聚己内酯聚合物、这些聚合物的混合物或者这些聚合物的共聚物,多元羧酸,以及润湿剂等。该亲水粘合用纤维的生物降解能力显著改善,且易于加工。该亲水粘合用纤维

维制成的一次性吸收制品可用于吸收体液等流体^[23]。

近年国内对 PBS 基降解塑料的研究也较活跃,但大多还处于实验室基础研究阶段,相应的产品还没有形成产业化。其中主要的原因在于 PBS 的加工成型尚存在问题,PBS 的合成成本与市场应用的矛盾需要相应的政策性引导与鼓励。

北京理工大学与燕山石油化工公司合作,用熔融缩聚法合成了一系列基于聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、PBS 及聚乙二醇(PEG)的嵌段共聚物(PBT-co-PBS/PEG)。通过加入 PBT 和 PEG 共聚组分,显著增加高分子链的柔韧性及亲水性,降低结晶度,从而获得具有生物相容性及潜在医用价值的生物材料。调节体系中软硬段比例,可获得不同降解速率的可用于骨、软骨、皮肤等组织工程的支架材料^[24]。

PBS 能够被多种微生物降解,但是 PBS 的脆性较大,而且价格较高,推广应用困难。华东理工大学在 PBS 分子链上引入芳香族二元酸结构,并用异氰酸酯扩链提高聚酯的分子量,以获得良好的机械性能。同时将聚酯和淀粉进行共混,以期获得价格、机械性能和降解性之间的平衡^[25,26]。

据中国包装工业杂志报道清华大学采用化学合成法合成 PBS,合成分为酯化、后缩聚反应^[28]。后缩聚可在真空、扩链剂存在下采用螺杆挤出机进行,也可在高真空、高温下进行。通过控制适宜的反应条件合成或寻找新型催化剂,提高聚酯的分子量;采用不同的共聚单体,与丁二酸和丁二醇进行共聚反应,对线性聚酯进行分子设计,调节其力学性能和生物降解性能,试图制备具有可生物降解且有良好经济效益的聚合材料,使其能够直接应用于包装工业和农用塑料薄膜,并揭示其扩链反应机理和生物降解机理。

本文作者对 PBS 的合成进行了大量研究,得到了不同分子量的 PBS,并用 PET 对 PBS 进行共混改性研究,探讨了共混时两种聚酯之间发生的酯交换反应、共混物的相容性和降解性等。结果表明,将 PET 与 PBS 共混,提高了该材料的力学性能,具有良好的应用价值。

成都有机化学研究所制备了一种可生物降解的聚酯酰胺^[28];端羟基聚丁二酸丁二醇酯预聚物与二异氰酸酯熔融缩聚而成。其玻璃化转变温度 $-30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,熔点 $85^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$,薄膜的拉伸强度 $17\sim 38\text{MPa}$,断裂伸长率 $250\%\sim 1200\%$ 。据称在 80°C 、 $\text{pH}=12$ 的模拟生理盐水中可完全降解。

中国科学院理化技术研究所利用缩合聚合法制备了可完全生物降解的聚酯,所用的单体为丁二醇及丁二酸,将摩尔数比为 $1\sim 3:1$ 的丁二酸和丁二醇置于反应器中, $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下进行常压酯化反应,然后在温度为 $200\sim 280^{\circ}\text{C}$,催化剂(催化剂的用量为丁二酸摩尔数的 $0.01\%\sim 5\%$)存在下减压至 $10\sim 100\text{Pa}$ 缩聚得到聚丁二酸丁二醇酯。该法制备的 PBS,重均分子量可达 10 万,具有良好的机械性能^[29]。

PBS 基生物降解塑料无论从环境保护,还是从合成生物医用功能高分子的角度,都具有十分重要的理论研究与应用意义,就应用领域而言,PBS 基生物降解塑料作为可降解性的包装塑料、可降解性的生物医用材料(如医疗器件等)等,符合环境保护与可持续发展战略的要求,应用广泛,前景看好。目前的问题是:要想有效利用 PBS 基塑料的生物降解性,拓展其应用领域,必须在保证与现行塑料有同等性能的前提下,控制降解速率,使 PBS 基生物降解塑料适应各种应用环境的降解要求;进一步降低生产成本,改善反应条件,使生产产业化、规模化以满足市场的需求。我国对生物降解性评价目前尚无统一的标准,所以建立合理有效的生物降解性评价体系,使其成为生物降解塑料的成果鉴定及技术转让等必要的依据和准则,也是今后的工作重点。总之,我们应立足实际,从资源、技术、经济、市场、环保等方面综合考虑,积极开发研究符合我国国情的 PBS 基生物降解材料新领域。

参考文献:

- [1] 许红. 化工新型材料, 1997, 12; 25~27.
- [2] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002; 267.
- [3] Takahashi H, Hayakawa T, Ueda M. Chem Lett, 2000, 6; 684~685.
- [4] Marija S. Polym Degrad Stab, 2001, 74; 263~270.
- [5] Giorgio M, et al. Polym Degrad Stab, 2000, 70; 305~310.
- [6] Masatsugu M, Katsuyuki M. Macromolecules, 1997, 30; 7403~7407.
- [7] Yoo Y T, Ko M S. Polymer J, 1998, 30; 538~545.
- [8] Cao A M, Okamura T, Nakayama N, Inoue Y, Masuda T. Polym Degrad Stab, 2002, 78; 107~117.
- [9] Kosuke T, Yutaka K, Norihito H, Yutaka K. J Biosci, Bioeng, 2000, 90; 350~352.
- [10] Nagata M, Goto H, Sakai W, Tsutsumi N. Polymer, 2000, 41; 4373~4376.
- [11] Müller U, Witt E, Deckwer W. Polym Degrad Stab, 1998, 59; 203~208.
- [12] Park Y H, Cho C G. J Appl Polym Sci, 2001, 79; 2067~2075.
- [13] Park S S, Chae S H, Im S S. J Polym Sci, 1998, 36; 147~153.
- [14] Park S S, Kang H J. Polymer J, 1999, 31; 238~245.
- [15] Kang H J, Park S S. J Appl Polym Sci, 1999, 72; 593~608.
- [16] Park Y J. J Appl Polym Sci, 1999, 72; 945~951.
- [17] Ratto J A, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R. Polymer, 1999, 40; 6777~6788.
- [18] Takashi F. Polym Degrad Stab, 1998, 59; 209~214.
- [19] Mubarak A, Khana K M. Polym Degrad Stab, 1999, 63; 261~264.
- [20] Elberaichi A, David C. Eur Polym J, 2001, 37; 19~24.
- [21] Mirzan T R, Fumio Y K. Polym Degrad Stab, 1999, 63; 311~320.
- [22] 石桥亮, 田中守, 田睦夫, 宫岛吉史. CN 1224737. 1999.08.04.
- [23] 蔡 F J D, 维尔泰姆 B C. CN 1433489. 2003.07.30.
- [24] 张勇, 冯增国, 刘凤香, 张爱英. 化学学报, 2002, 60; 2225~2231.
- [25] 张培娜, 黄发荣, 王彬芳. 华东理工大学学报, 2001, 27; 64~67.
- [26] 张培娜, 黄发荣. 化学世界, 2000, 212~213.
- [27] 中国包装工业. 2000, 95; 19.
- [28] 刘孝波, 何毅, 杨德娟, 朱方华. CN 1242387. 2000.01.26.
- [29] 王晓青, 张伟, 严庆. CN 1424339. 2003.06.18.

Progress of Study on PBS-Based Biodegradable Materials

GAO Ming¹, WANG Xiu-fen¹, GUO Rui¹, PAN Zen-lin²

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reaction, Ministry of Education, Beijing 100029, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Poly (butylene succinate) are polyesters with outstanding biodegradability. This review introduced basic properties, degradation mechanism and preparation methods of poly (butylene succinate) as well as the character of various PBS-based biodegradable materials. Development trends and applications of PBS base biodegradable materials were described.

Key words: Poly (butylene succinate); PBS-based biodegradable materials; Biodegradation