

生物降解 PBS 聚酯的改性研究进展

孙桂香, 罗 勇*, 陆平晔
(上海化工研究院, 上海 200062)

摘要:聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种具有良好生物降解性的聚酯, 本文简述了 PBS 的基础物性和力学性能, 综述了各种改善 PBS 生物降解性、生物相容性、热学和力学性能的方法, 重点介绍了通过共聚、共混等方法对 PBS 进行改性的研究进展。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 生物降解; 改性; 共聚; 共混

引言

随着环境问题的日益突出, 可生物降解性材料越来越受到世界各国的关注^[1]。脂肪族聚酯主链中含有易水解的酯键, 且主链柔顺, 很容易在微生物的作用下通过酶的催化而发生降解, 其作为环境友好材料已成为世界范围内研究开发的热点^[2]。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为一类典型的生物降解脂肪族聚酯, 由于其综合性能优异, 性价比合理而备受青睐^[3~6]。与其它生物降解材料相比, PBS 力学性能优异, 接近聚丙烯(PP)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)塑料; 耐热性能好, 热变形温度接近 100℃, 克服了其它生物降解塑料不耐热的缺点; 加工性能非常好, 可在现有塑料加工通用设备上成形加工, 在现有可降解塑料中加工性能最好^[7,8]。

但是纯 PBS 具有高度疏水的链结构, 其结晶度高达 40%~60%, 缺少活性位点且降解速度较慢, 成型加工性也难以满足各种用途的要求^[9,10], 因此需要对其进行共聚、共混、扩链、分子修饰等改性处理^[11,12], 以实现对其生物降解性、生物相容性、力学和热学性能等方面的改进, 从而更好地应用于包装、餐具、化妆品瓶及药品瓶、一次性医疗用品、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^[13,14]。

目前, 有关生物降解 PBS 聚酯的综述很少, 且主要集中在合成工艺和降解性能上。本文综述了 PBS 聚酯的生物降解性、生物相容性、热学和力学性能的改善方法, 重点介绍了通过共聚、共混等方法对 PBS 进行改性的研究进展。

1 PBS 基础物性和力学性能

PBS 是白色结晶型聚合物, 其化学结构如图 1 所示。表 1 和表 2^[15]是一种 PBS 产品 Bionole 与 PE、PP 在基础物性和力学性能方面的比较。从表中可以看出, Bionole 与低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)及聚丙烯(PP)的基础物性和力学性能相近, 特别是在拉伸、弯曲、冲击特性等方面, 具有作为结构材料应有的基本特性。

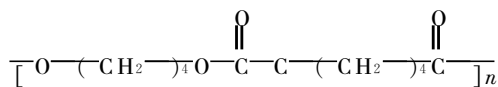


图 1 聚丁二酸丁二醇酯的化学结构

Figure 1 The chemical structure of PBS

基金项目:上海市科委基地建设资助项目(09dz2200700); 上海市人才发展资金;

作者简介:孙桂香(1983—), 女, 硕士, 主要研究方向为功能高分子材料的合成与改性;

* 通讯联系人: E-mail: real-luoyong@hotmail.com

表 1 Bionole 与 PE、PP 基础物性比较

Table 1 The comparison of basic property for Bionole and PE、PP

基础物性	PBS (bionole)	LDPE	HDPE	PP
密度/(g·cm ⁻³)	1.26	0.92	0.95	0.90
结晶度/%	30~45	40	70	45
熔点 T _m /°C	114	110	129	163
玻璃化温度 T _g /°C	-32	-120	-120	-5
结晶化温度 T _c /°C	75	95	115	-5
分子量 M _n (10 ⁴)	5~30	8~20	>100	6~30
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 The comparison of mechanical property for Bionole and PE、PP

力学性能	PBS (bionole)	LDPE	HDPE	PP
MFR(稳态混流反应器) (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
缺口冲击值/(kg·cm ⁻²)	30	746	4	2

2 PBS 的改性研究

2.1 调节生物降解速率

PBS 树脂疏水性强, 结晶度高, 故生物降解速率相对较慢, 不能满足不同用途的材料对降解速率的要求。目前, 对 PBS 树脂降解速率的改进主要有共聚和共混两种方法。

2.1.1 共聚 PBS 聚酯的微生物降解过程为^[13]: 微生物首先侵蚀到 PBS 聚酯的表面, 然后由微生物分泌的酶对 PBS 聚酯中的酯键发生作用使其水解。因此, 影响其降解速率的因素主要有结构、分子量、形态、熔点、结晶度等^[16~20]。共聚改性方法就是通过共聚在主链上引入其它基团, 改变其结构、熔点、结晶度等来调节其生物降解速率。

(1) PBS 基脂肪族共聚酯

相关的研究报道较多, 常用的共聚组分有己内酯、乙二醇、癸二酸、己二酸, 聚乙交酯、聚丙交酯等^[21~23]。

暨南大学赵剑豪等^[24]研究了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)及其共聚物聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯(PBSA)薄膜在可控堆肥条件下的宏观生物降解行为, 结果显示, 整个降解过程中, PBSA 薄膜的降解速率都比 PBS 薄膜要快。原因是己二酸结构单元的引入导致 PBSA 的熔点和结晶度下降。熔点下降, 分子间作用力变小, 微生物容易攻击并切断分子链, 所以降解性能提高; 由于降解首先发生在非晶体区^[25], 所以, 结晶度降低有利于加快降解速率。

Montaudo^[26]报道了脂肪族聚酯 PBS、聚己二酸丁二醇酯(PBAd)、聚癸二酸丁二醇酯(PBSe)及其共

聚酯 P(BS-co-BAd)、P(BS-co-BSe) 在 *Rhizopus arrhizus* 酶存在条件下的生物降解性。与 PBS 均聚物 58% 的高结晶度相比, 共聚酯的结晶度均下降到 40% 以下, 其生物降解速率也要比 PBS 快得多。值得注意的是, 虽然 P(BS-co-BAd) 和 P(BS-co-BSe) 的结晶度相近(分别为 11% 和 13%), 但前者的降解速率却为后者的 5 倍, 说明除了结晶度以外, 聚合物链结构也是影响降解速率的重要因素。

陕西科技大学张敏等^[27]制备了一系列二乙醇酸(DGA)和 PBS 的二元无规共聚物, 并研究了不同 DGA 添加量对共聚物降解性能的影响。结果表明, 随着 DGA 添加量的增加, 共聚物生物降解性能呈降低趋势, DGA 添加量为 2% 时在堆肥中的降解速度最快。

Yang 等^[28]将 PBS 与脂肪族环状碳酸酯共聚改性后, 研究了各种 PBS 基碳酸酯共聚物在 Novozyme 435 酶作用下的降解行为, 研究结果表明, 单纯的六元环状碳酸酯(TMC)与丁二酸、丁二醇的共聚酯 P(BS-TMC)降解 11 天, 质量变为原来的 5% 左右, 这说明碳酸酯链段的加入能有效改善 PBS 的生物降解速率。此外, BTMC 摩尔含量 21.9% 的共聚酯(P(BS-BTMC))比含量为 13.0% 的降解速率要快, 而后者又比含量 6.5% 的要快, 说明碳酸酯链段含量越多, 降解速率越快。

(2) PBS 基芳香族共聚酯

芳香族化合物具有熔点高、结晶速度快、机械性能优异、加工性能优良等特点^[29], 是 PBS 改性常用的共聚组分。

华东理工大学张培娜等^[30]以芳香二元酸为聚丁二酸丁二醇酯的共聚组分, 合成了一系列聚丁二酸丁二醇酯共聚物(PTS), 用土埋法和 CO₂ 释放法测定其生物降解速率, 发现随着芳香二元酸含量的增加, 共聚酯的生物降解速率先上升, 后下降, 出现了极大值。

华东理工大学方俊等^[31]通过酯交换法、直接缩聚法及二异氰酸酯(DI)扩链法制备了一系列聚酯和共聚酯, 采用土埋试验、CO₂ 释放试验和黑曲霉降解试验着重研究了这些聚合物的生物降解性, 结果表明, 少量芳香基团引入脂肪族聚酯可以提高生物降解性, 但过多的引入会降低最终共聚酯的生物降解性。

中国轻工业上海设计院^[32]也对 PBS 基芳香族二元酸共聚酯的生物降解性做了研究。他们将分子量相近的聚酯采用土埋法降解, 揭示了 PBS 基芳香族共聚酯中芳香族二元酸含量对生物降解性的影响。结果表明, 芳香族聚酯较脂肪族聚酯难降解; 聚合物结晶度大小对生物降解性有较大影响, 结晶度越大, 降解越困难; 对 PBS 基芳香族共聚酯而言, 在芳香二元酸含量较低时, 结晶度起主要作用, 随着芳香二元酸含量的增加, 结晶度降低, 生物降解性提高; 当芳香二元酸含量增大到一定程度时, 芳香二元酸起了主导作用, 芳香二元酸含量继续增加, 降解性下降。

以上研究表明, 通过共聚反应在 PBS 主链中引入不同结构单元, 可以有效改变 PBS 分子链的结构, 使聚合物的结晶度、熔点等发生变化, 从而达到调节 PBS 生物降解性的目的。

2.1.2 共混 通过与其它生物降解材料共混, 也可以提高 PBS 基共混塑料的生物降解速率。淀粉是多羟基聚合物, 具有良好的生物降解性, 是最常用的共混材料之一。

华东理工大学张培娜等^[32]研究了扩链后的 PBS/淀粉共混物在土壤中的生物降解性, 发现降解 8 周后含淀粉 30% 的共混物单位失重达 38g/m², 而纯 PBS 在相同时间内失重仅为 12g/m²。

四川大学王玉忠等^[33]以甘油作为增塑剂, 采用玉米淀粉与改性后的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)熔融共混制备出淀粉/PBS 共混材料, 并研究了其在特定微生物条件下的降解行为。结果显示, 共混物降解 28 天后, 含 50% 淀粉的共混物降解在 20% 以上, 含 70% 淀粉的共混物降解达 35%。

2.1.3 其它 中国科学院理化技术研究所^[34]研究发现 PBS 形态对其降解速率也有显著的影响, 比表面积越大其降解速率就越快, 降解速率顺序为: PBS 粉末 > PBS 片 > PBS 颗粒。

2.2 改善生物相容性

PBS 因其材料本身的疏水性强, 无法实现与生命体系在分子水平和细胞水平上的相互作用, 若通过共聚在 PBS 中引入亲水性基团如 -OH, 不仅可以使材料的亲水性增加, 而且还可以借助亲水性基团将生物活性分子固定在材料表面达到改善生物相容性的目的。

聚乙二醇(PEG)由于无毒、无抗原性及无免疫原性, 在生物材料领域获得广泛应用, 经常作为软段赋

予聚合物良好的亲水性、柔韧性及生物相容性^[35],是近来研究较多的共聚单体之一。

北京理工大学冯增国等^[36]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)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)及聚乙二醇(PEG)的嵌段共聚物(PBT-*b*-PBS/PEG),力学性能测试与水解降解实验表明,共聚物高分子链的柔韧性及亲水性显著增加。

安徽大学周艺峰等^[37]以2,4-甲苯二异氢酸酯(TDI)为偶联剂,将端羟基聚丁二酸丁二醇酯预聚物(PBS)与低相对分子质量聚乙二醇(PEG)进行多嵌段共聚,得到PBS/PEG多嵌段共聚物,并研究了共聚物吸收率和水解行为等。结果表明,PEG的引入使得材料的亲水性显著改善,共聚物的降解速率较纯PBS树脂有大幅度提高。

2.3 改善力学和热学性能

与其它可降解脂肪族聚酯相比,PBS具有较好的热学和力学性能,但仍存在一些不足,如脆性高,热变形温度较低等,难以满足某些特殊情况下的使用要求,一般也是采用共聚、共混、扩链等方法对其进行改性。

2.3.1 共聚 芳香族聚酯的熔点高,力学性能优良,在PBS中引入适量的芳环共聚组分时,既可提高共聚物熔点又能改善其力学性能;脂肪族聚酯具有较低的熔点和结晶度及良好的柔韧性,与之共聚可以得到力学和热学性能适宜的降解材料。

北京化工研究院陈伟等^[38]以对苯二甲酸二甲酯为聚丁二酸丁二醇酯的共聚组分,制备了一系列相对分子质量较大、相对分子质量分布较窄的聚(对苯二甲酸丁二醇酯-co-丁二酸丁二醇酯)共聚物。采用示差扫描量热法(DSC)、广角X射线衍射和拉伸力学性能测试等手段对共聚物的热学和力学性能进行研究,结果表明,当共聚酯中芳香族单元的摩尔分数为20%~40%时,共聚酯具有较好的热学和力学性能。

陕西科技大学张敏等^[39]采用不同官能团如苯二甲酸(TA)、聚乙二醇(PEG)对聚丁二酸丁二醇酯(PBS)主链进行共聚改性,得到了基于PBS的共聚物PBST和嵌段共聚物PBES。热分析、拉力试验等对共聚物的热性能和力学性质的研究表明,PEG的介入使聚合物的结晶度降低,断裂伸长率大幅度增加,最大达846.4%;TA的介入则使其结晶度增加,断裂伸长率呈逐渐减少的趋势,但仍比PBS有所增大;两种聚合物均有良好的热稳定性。

南京工业大学王军等^[40]用熔融缩聚法合成了一系列聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚丁二酸丁二醇酯/对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)。DSC/TG曲线上可以观察到随着对苯二甲酸丁二醇酯含量的增加,共聚物的玻璃化温度(T_g)升高,熔点(T_m)先降低后上升,热分解温度由367.74℃上升到372.95℃。力学性能检测显示对苯二甲酸丁二醇酯的加入改善了PBS的力学性能。

北京理工大学谭惠民等^[41]分别以乙二醇、己二醇、己二酸作为聚丁二酸丁二醇酯的共聚组分,合成了丁二酸丁二醇酯丁二酸乙二醇酯共聚物、丁二酸丁二醇酯丁二酸己二醇酯共聚物、丁二酸丁二醇酯己二酸丁二醇酯共聚物。DSC测试表明共聚物的熔点和结晶度较均聚物低,拉伸强度也有所降低,但断裂伸长率显著提高。

2.3.2 共混 与PBS相比,PBS基共混塑料具有更优良的力学和热学性能。例如将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,不仅提高了两种聚酯的相容性,而且得到了便于生产和加工性能优良的降解材料^[42~44]。

北京工商大学吕怀兴等^[45]通过机械共混法,使PBS、聚乳酸(PLA)和聚碳酸亚丙酯(PPC)熔融共混,制备了一种完全生物降解塑料,通过这几种全生物降解树脂的共混,可以弥补单组分全生物降解材料的各自缺点,得到力学性能和加工性能优良的降解材料。

北京理工大学酒永斌等^[46]在PBS/淀粉合金中加入PBS-*g*-MAH,以及通过“一步法”挤出材料。研究表明,两种改性方法都改善了合金材料的力学性能。当共混体系中有5%接枝物时,合金的拉伸强度相对于不加助剂提高68%,冲击强度提高70%;当MAH加入量为PBS的1%时,其拉伸强度提高约94%,冲击强度提高143%。

2.3.3 扩链 扩链就是利用扩链剂的活性基团使PBS与其它聚合物反应。扩链剂通常是一种双官能

团化合物,易与两种聚合物链末端的基团反应^[47]。常用的扩链剂主要有酸酐及二异氰酸酯等。

聚 *L*-丙交酯的降解性能优良,而且具有熔点高、结晶速度快和柔韧性好的优点^[48],将它与 PBS 结合可以得到性能更加优越的材料。黑龙江大学张贞浴等^[49]以丁二酸和丁二醇为原料,采用熔融缩聚法合成端羟基聚丁二酸丁二醇酯,并通过与低分子量的端羟基聚 *L*-丙交酯、端羟基己内酯和扩链剂 TDI 进行扩链改性,改善其降解性能和力学性能等。实验结果表明,扩链改性后的产物结晶度下降,力学性能提高,降解性能也得到改善。

3 结语

无论从环境保护,还是合成生物医用高分子材料的角度,PBS 基聚酯生物降解材料都具有非常重要的理论研究与应用意义,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。目前主要的研究趋势是:在保证其与现行塑料同等力学性能的前提下,控制生物降解速率,提高生物相容性,改善热学性能,使 PBS 基生物降解材料适应各种应用环境下的降解要求,更好地应用于包装、餐具、化妆品瓶、药品瓶、一次性医疗用品、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。

参考文献:

- [1] 钱伯章,朱建芳. 国外塑料,2008,26(6):59~67.
- [2] 王德诚. 聚酯工业,2008,21(3):3~8.
- [3] 张昌辉,张敏,赵霞. 现代化工,2008,28(10):54~56.
- [4] 刘晓辉,黄关葆,汪少朋. 塑料工业,2008,36(11):14~16.
- [5] 孙杰,刘俊玲,廖肃然,谭惠民. 精细化工,2007,24(2):117~120.
- [6] Papageorgiou G Z, Bikiaris D N. Polymer, 2005, 46: 12081~12092.
- [7] 张昌辉,赵霞. 聚酯工业,2008,21(2):8~11.
- [8] 张昌辉,赵霞,黄继涛. 塑料,2008,37(3):8~10.
- [9] Fujimaki T. Polym Degrad Stab, 1998, 59: 209~214.
- [10] Park Y H, Cho C G. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2067~2075.
- [11] Han S O, Lee S M, Park W H, Cho D. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 4972~4980.
- [12] Lee S M, Cho D, Park W H, Lee S G, Han S O, Drzal L T. Compos Sci Technol, 2005, 65: 647~657.
- [13] 高明,王秀芬,郭锐. 高分子通报,2004,10(5):51~55.
- [14] 钱伯章. 橡塑技术与装备,2007,33(1):36~42.
- [15] 季君晖. 塑料,2007,36(2):37~45.
- [16] 张昌晖,寇莹,翟文举. 塑料,2009,38(1):38~40.
- [17] Doi Y, Kanesawa Y, Kunioka M. Macromolecules, 1990, 23(1):26~31.
- [18] Macdonald R T, McCarthy S P, Gross R A. Macromolecules, 1996, 29(23):7356~7361.
- [19] Okada M, Okada Y, Tao A. J Appl Polym Sci, 1996, 62(13):2257~2265.
- [20] Kemnitzer J E, McCarthy S P, Gross R A. Macromolecules, 1992, 25(22):5927~5934.
- [21] Cao A, Okamura T, Ishiguro C, Nakayama K, Inoue Y, Masuda T. Polymer, 2002, 43(3):671~679.
- [22] Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, Ichise N, Murase S, Iwaya Y. Macromolecules, 1997, 30(24):7403~7407.
- [23] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, Kashima T. Polym Degrad Stab, 1998, 59: 137~143.
- [24] 赵剑豪,王晓青,曾军,杨光,石峰辉,严庆. 高分子材料科学与工程,2006,22(2):137~140.
- [25] Lefevre C, Tidjani A. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1334~1340.
- [26] Montaudo G, Rizzarelli P. Polym Degrad Stab, 2000, 70(2):305~314.
- [27] 张敏,王蕾,韩伟,李文清,田口洋一,增田隆志,邱建辉. 塑料,2007,36(3):50~53.
- [28] Yang J, Hao Q H, Liu X Y, Ba C Y, Cao A. Biomacromolecules, 2004, 5(1):209~218.
- [29] 祝桂香,陈伟. 石油化工,2005,10:998~1003.
- [30] 张培娜,黄发荣,王彬芳. 华东理工大学学报,2001,27(1):64~67.
- [31] 方俊,黄发荣,郭红梅,林明涛,董旭,王俊. 功能高分子学报,2003,26(2):191~196.
- [32] 张培娜,黄发荣. 化学世界,2000,增刊:212~213.
- [33] 李陶,李辉章,曾建兵,王玉忠. 化学研究与应用,2009,21(7):994~997.

- [34] 赵剑豪, 王晓青, 曾军, 杨光, 严庆. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 666~670.
- [35] Avemus L, Boquillon N. Carbohydr Polym, 2004(56): 111~122.
- [36] 张勇, 冯增国, 刘凤香, 张爱英. 化学学报, 2002, 60(12): 2225~2231.
- [37] 陈静, 武锦, 周艺峰, 聂王焰, 余瑾. 中国塑料, 2007, 21(10): 13~16.
- [38] 朱孝恒, 陈伟, 祝桂香, 吕静兰, 张艳霞, 张伟. 石油化工, 2007, 36(3): 293~297.
- [39] 韩伟, 张敏, 宋洁, 王蕾, 崔春娜, 邱建辉. 塑料, 2008, 37(3): 87~90.
- [40] 王军, 刘素侠, 姜岷, 韦萍. 塑料, 2008, 37(3): 58~60.
- [41] 孙杰, 张大伦, 谭惠民, 罗运军. 中国塑料, 2004, 18(1): 43~45.
- [42] Park S S, Kang H J. Polymer, 1999, 31: 238~245.
- [43] Kang H J, Park S S. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 593~608.
- [44] Park Y J. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 945~951.
- [45] 吕怀兴, 杨彪, 许国志, 郑显凯. 塑料制造, 2008, 10(2): 72~76.
- [46] 酒永斌, 姚维尚, 王晓青, 杨光, 季君晖. 化工新型材料, 2006, 34(4): 37~40.
- [47] NaKano Y, Makino M, Yamane H. J Polym Sci Technol, 1992, 49(8): 635~643.
- [48] 赵耀明. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000, 28(10): 53~58.
- [49] 张贞浴, 秦川江, 张艳红, 张冬, 吴晓甫. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, 22(5): 642~645.

Advances in Modification of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)

SUN Gui-xiang, LUO Yong, LU Ping-ye

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: Poly(butylene succinate) (PBS) are polyesters with outstanding biodegradability. The basic physical and mechanical properties of PBS were introduced briefly in this article. Advances in modification research of biodegradation, biocompatibility, thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate) were reviewed and the modification methods including copolymerization, blending, and so on, were presented emphatically.

Key words: Poly(butylene succinate); Biodegradability; Modification; Copolymerization; Blending