

可生物降解聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的合成及改性研究进展

王国利, 徐 军, 郭宝华*

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种重要的可生物降解聚合物材料,在一定程度上可以缓解由于使用传统聚合物材料造成的“白色污染”问题,其合成和改性研究受到广泛的关注。本论文对 PBS 的聚合工艺及方法等方面进行了综述,并对 PBS 材料物理或化学改性进行了阐述。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯(PBS);合成;共聚;共混

引言

近年来,可生物降解高分子材料由于其环境友好和生物医药用途而受到学术界和工业界的广泛关注。一般而言,可生物降解高分子材料在生理环境下通过大分子链断裂成更小的单元,形成单一、稳定的终端产物。其中,降解可在有氧或厌氧的微生物、生物活化过程(如酶反应)、水解反应等环境下进行。在过去二十年间,可生物降解聚合物材料的基础研究和工业化应用都取得了很大的进展^[1]。其中,脂肪族聚酯作为最重要的可生物降解材料受到人们的广泛关注。其主要应用于农业、包装、纤维及生物医药等领域^[2~4]。根据单体重复单元的链接方式,脂肪族聚酯可分为以下两个方面:(1)以 —O—R—CO— 为重复单体单元,如聚(3-羟基丁酸酯)(P3HB)、聚乳酸(PLA)、聚羟基乙酸(PGA)、聚己内酯(PCL)等;(2)以 $\text{—OC—R}_1\text{—COO—R}_2\text{—O—}$ 为重复单体单元,如聚丁二酸乙二酯(PES)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚己二酸丁二酯(PBA)等^[5]。

在脂肪族聚酯中,聚丁二酸丁二酯(PBS)由于其优异的综合性能及良好的工业化前景,成为脂肪族聚酯中发展最快的品种之一。它一般通过脂肪族二元醇与二元酸的缩聚反应制得。与其它脂肪族聚酯相比,PBS 不仅具有较高的熔点(与低密度聚乙烯接近),并且具有相对高的玻璃化转变温度、拉伸强度、及硬度(一般介于聚乙烯和聚丙烯之间)。此外,PBS 具有与低密度聚乙烯相媲美的强度和韧性。目前被认为是最有希望实现工业化和商品化的可生物降解高分子材料之一^[6]。但是,与其它已经得到广泛应用的芳香族聚酯材料相比,脂肪族聚酯的明显不足是其熔体强度低及冲击强度差,这主要是由于缩聚反应后期容易发生脱羧、环化等副反应,不易得到高分子量聚酯,限制了其在薄膜及发泡制品领域的应用。即使可以制得薄膜制品,由于聚酯本身分子链结构的影响,聚酯薄膜也存在横向拉伸强度低及易撕裂等问题。此外,结晶速率慢也是限制脂肪族聚酯广泛应用的一个重要因素。聚合物的结晶行为对其力学性能和热性能有重要影响。对于一般脂肪族聚酯的纤维、薄膜、片材制品,聚酯的结晶可以通过拉伸过程来控制,而对于注射制品,不可能通过拉伸过程来调控结晶性能,聚合物的结晶是在模具中完成的,如果聚酯的结晶速率很慢,聚酯在模具中需要很长的时间来完成结晶过程,影响了生产效率。综上所述,如何提高 PBS 的熔体强度、熔体粘度、结晶速率及冲击强度等是 PBS 面临的几个关键问题,也是脂肪族聚酯今后的研究热点。本文对 PBS 的聚合工艺及方法进行了综述,并讨论了 PBS 在化学共聚及物理共混等改性方面的研究成果。

基金项目:国家自然科学基金(No.50673050);

作者简介:郭宝华(1963—),教授,博导,主要从事可生物降解高分子材料、能源材料和生物医用材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: bhguo@mail.tsinghua.edu.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 PBS 合成工艺的研究

PBS 的合成方法理论上有生物发酵法和化学缩合聚合法两种方法。目前,生物发酵法的合成成本较高,并且产物的分子量低难于使用。缩合聚合法可对产品进行分子设计,合成成本低,主要包括直接酯化法、酯交换法、扩链法等。

1.1 熔融缩聚法

熔融缩聚法是指丁二酸和丁二醇在一定的温度下首先进行酯化反应,然后在高温和高真空条件下进行缩聚反应。Takasu 等^[7]以 $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]/[\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3]$ 为酯化反应催化剂,在 35°C 及高真空条件下($0.3\sim 30\text{mmHg}$)反应 60h ,得到分子量 M_n 为 10000 的 PBS 聚酯,该工艺虽然简单,但存在催化剂价格高、反应时间长、分子量低等问题。Shirahama 等^[8]用金属醇盐作为催化剂,在氮气保护下,混合物首先在 120°C 反应 3h 完成酯化反应,然后升温到 180°C ,在此温度下反应 6h 完成缩聚反应得到了分子量 M_n 为 16200 的 PBS 聚酯。Kim 等^[9]以钛酸正丁酯为催化剂,在氮气保护下,首先在 160°C 恒温反应 4h 完成酯化反应,然后升温到 180°C ,减压到 0.0065kPa ,在 180°C 恒温反应 1.5h 完成缩聚反应制的最高 M_n 为 23500 的 PBS 共聚物。Jin 等^[10]用钛酸正丁酯为催化剂,在氮气保护下,首先在 180°C 恒温反应 3h 完成酯化反应。然后逐渐升温到 210°C ,减压 0.0067kPa ,在 210°C 恒温反应 4h 完成缩聚反应得到了 M_n 为 31800 的 PBS。张敏等^[11]研究了反应温度、反应时间、催化剂用量、催化剂配比等因素对 PBS 分子量的影响规律。结果表明,采用四异丙氧基钛与磷酸的复合催化剂可制得分子量 M_n 为 60000 ,分子量分布指数为 2 的 PBS 聚酯,并得出最佳聚合反应条件。郭宝华等^[12]以钛酸正丁酯为催化剂,通过熔融缩聚法制备了高分子量的 PBS,并探索出了一条简便可行的合成路线,得到了具有较高分子量,机械性能可与通用塑料相比的聚酯产品。由以上分析可得,熔融缩聚法工艺简单,往往可以得到高分子量的聚酯。但该方法反应条件比较苛刻,需要高温及高真空等条件。此外,该方法的最大问题在于酯化阶段如果温度低脱水困难,而温度高脱水快但易产生副反应,导致大量的四氢呋喃生成。而且如果缩聚反应的温度较高,在聚合阶段后期往往会发生一些副反应,从而影响产物的分子量等。

1.2 溶液聚合法

溶液聚合法是使用不同的溶剂,丁二酸和丁二醇首先在一定的温度下反应一定时间,通过溶剂回流带走一部分水,直至完成酯化反应,然后在更高的温度下进行缩聚反应。Sung 等^[13]以甲苯为溶剂,对甲苯磺酸为催化剂,得到数均分子量 M_n 为 $4600\sim 29000$ 之间,分子量分布系数为 $1.7\sim 1.9$ 之间的 PBS 聚酯。Ueda 等^[14]将丁二酸、丁二醇及催化剂一起放置于 50mL 圆底烧瓶中并用球形冷凝管和分水器连接。混合物在 120°C 下搅拌 1h ,然后缓慢滴加 20mL 十氢萘溶剂,回流 $24\sim 72\text{h}$ 后冷却至室温,得到分子量 M_n 为 $92500\sim 117000$ 之间的 PBS 聚酯。谭惠民等^[15]以氯化亚锡为催化剂,十氢萘为溶剂,混合物首先在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 搅拌反应 $1\sim 2\text{h}$ 后,再在 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 反应 $10\sim 12\text{h}$,得到分子量 M_n 为 78912 的 PBS 聚酯。与熔融缩聚法比,溶液聚合法缩聚温度不是很高,但反应时间过长,生成物的相对分子量也不高。由于使用了溶剂,故该方法在工业应用上受到一定限制。此外,张敏等^[16]采用熔融和溶液相结合的方法来制备 PBS,以甲苯为溶剂,混合物首先在 140°C 酯化 1h ,将甲苯蒸出;然后加入四异丙氧基钛与对甲苯磺酸的复合催化剂,再在高温高真空熔融缩聚得到分子量 M_n 为 71550 ,分子量分布系数为 1.88 的 PBS 聚酯。不管熔融缩聚法还是溶液缩聚法,都是使用等物质的量的酸和醇,并加入一定量的催化剂,在加热的条件下反应生成聚酯。

1.3 酯交换法

酯交换法一般是二元酸二甲酯与等量的二元醇,在催化剂作用下,经过高温、高真空脱甲醇进行酯交换反应得到聚酯。Djonlagic 等^[17]以钛酸四丁酯为催化剂,混合物首先在 150°C 反应 20min ,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使温度达到 200°C ,以保证第一阶段的甲醇被蒸出,然后在高真空($<1.5\text{mmHg}$)下反应 20h ,得到 M_n 为 26000 的 PBS 聚酯。Montaudou 等^[18]用钛酸正丁酯为催化剂,氮气保护下首先在 180°C 反应 3h ,蒸出甲醇,然后在 220°C (0.133kPa)下反应 1h , 240°C (0.133kPa)下反应 1h ,得到了最高 M_n 为

81500 的 PBS 共聚物。Hakkarainen 等^[19]用异丙氧基钛作为催化剂,首先在氮气保护下油浴 130℃ 连续反应 3h,甲醇在反应中不断被蒸出,然后再升温到 180℃,减压下继续聚合反应 16h,得到了 M_n 为 21420 的 PBS 共聚物。酯交换方法存在反应时间长及产物分子量不高等缺点,故该方法的应用比较少^[20]。

1.4 扩链法

不管是直接酯化法还是酯交换法,后期都要不断地脱出小分子从而保证反应向正方向进行。但是我们知道在聚酯合成的后期,反应温度通常比较高($>240^{\circ}\text{C}$),会发生一些脱羧、热降解等副反应从而影响产物的分子量。而加入扩链剂可以在较短时间内与聚合物的端基反应从而迅速提高产物的分子量,适合端羟基的扩链剂可与 PBS 的端羟基发生反应,达到扩链的效果,主要包括二异氰酸酯类,较为常用的有甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二甲苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、4,4-二环己基甲烷异氰酸酯(DES)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。Shirahama 等^[21]用 HDI 为 PBS 的扩链剂,与未扩链的 PBS 相比,扩链后的 PBS 的数均分子量增加了两倍多,并且 PBS 的热性能在扩链前后几乎没有任何变化。Fujinaki 等^[6]采用二异氰酸酯为扩链剂,对聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯等进行扩链,得到了分子量比较高的可生物降解脂肪族聚酯。但异氰酸酯本身有毒性,反应活性较强,故扩链反应中副产物较多,二异氰酸酯扩链后降解的最终产物是芳香二胺,有较高的生物毒性,因而影响了它的用途。此外,二元酰胺类也用作 PBS 的扩链剂,但此类扩链剂的研究报道比较少,这是由于酰胺与羟基的反应活性不高,扩链反应比较困难,需要时间较长,并且反应条件苛刻。

适用于端羧基的扩链剂,具有两个官能团能与 PBS 的端羧基发生反应,达到扩链的效果,主要为二噁唑啉类扩链剂。常用的二噁唑啉有 1,3-苯基双(二噁唑啉)、1,4-苯基-双(2 噁唑啉)、2,2-双(2 噁唑啉)等。特别是 2,2-双(2 噁唑啉)(BOZ)已经引起人们的广泛关注,Zhao 等^[22]以 1,3-双(2-噁唑啉)苯(PBO)为 PBS 扩链剂,对甲苯磺酸(*p*-TSA)为催化剂,结果表明,与未加催化剂的体系相比,催化剂的加入进一步提高了 PBS 的分子量,可以制得数均分子量为 29600 的 PBA 和特性粘度为 0.82dL/g 的 PBS。这类扩链剂在扩链反应过程中不产生小分子,同时也不容易发生凝胶,并且可以在挤出过程中完成扩链反应,易于工业化生产。同时可缩短熔融缩聚时间,可在缩聚反应釜、熔体纺丝、螺杆挤出和注射成型过程中实施^[23]。

2 PBS 改性的研究

PBS 是一种全新的可生物降解脂肪族聚酯。与其它已经得到广泛应用的聚酯材料相比,PBS 存在熔体强度差等缺点,这将限制其在薄膜领域的应用。由于 PBS 本身分子链结构的影响,其薄膜制品存在横向拉伸强度低及易撕裂等缺点。此外,结晶速率慢也是限制 PBS 广泛应用的一个重要因素。由以上分析可知,PBS 单独使用很难以满足日益广泛的使用要求,需要多种性能不同的材料复合或与其它可反应单体共聚,制备多组分生物降解聚合物材料。目前对 PBS 的改性主要集中在化学共聚、物理共混、及纳米复合等方面。

2.1 PBS 的共聚改性

PBS 的主要缺点是结晶速率慢,结晶度高,导致生产效率低,产品耐冲击性能差。通过共聚改性,有望降低其结晶度并改变其结晶行为。从而调节材料的生物降解速率,并提高材料的韧性。其中研究较多的二元共聚单体有己二酸^[24]、对苯二甲酸^[25]、甲基丁二酸^[26,27]、乙二醇^[28]、丙二醇、及己二醇等。Djonlagic^[29]研究了己二酸对 PBS 的机械性能和生物降解性的影响规律,结果表明己二酸共聚单元的引入可使共聚物的韧性和生物降解性得到提高,但熔点和结晶度下降。Tsutsumi^[30]合成了聚(丁二酸丁二醇-对苯二甲酸丁二醇)酯,结果表明,随着共聚单体含量增加,材料的玻璃化转变温度和力学性能得到提高,但熔点和生物降解性下降。郭宝华等^[12]制备了高分子量的聚丁二酸丁二醇酯,并通过与对苯二甲酸的无规共聚调节其力学性能及生物降解性。图 1 给出了聚(丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二醇酯)的拉伸强度和断裂伸长率与共聚单体的关系曲线。由图 1 可知,共聚单体对苯二甲酸的加入改善了 PBS 的机械性能,拉伸强度随对苯二甲酸含量的增加略有增强,而后下降,达到一个最低值后又随对苯二甲酸含

量的增加而增大;断裂伸长率在共聚后明显有所改善(对苯二甲酸含量在 15%—65%之间时,测得共聚物断裂伸长率大于 500%),韧性得到提高。图 2 进一步给出了聚(丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二醇酯)的生物降解性曲线。由图 2 可知,共聚单体对苯二甲酸的加入降低了 PBS 的生物降解性,随共聚单体对苯二甲酸含量的增加,其生物降解性呈现下降趋势,通过共聚对苯二甲酸基本得到了具有优良机械性能和不同生物降解速度的一系列共聚物。在此基础上,郭宝华等进一步合成了一系列聚丁二酸/苯基丁二酸丁二醇共聚酯(PBSBS),结果表明,苯基丁二酸的引入使 PBS 的玻璃化转变温度及生物降解速率得到改善,但熔点、结晶温度、及结晶速率下降^[31]。此外,芳香族共聚单元的引入会在一定程度影响材料的生物降解性^[32]。该研究组^[33]还合成了聚丁二酸/甲基丁二酸丁二醇共聚酯(PBSM),通过加入甲基丁二酸,改善其热学性能,并使材料的生物降解性得到大幅度改善。

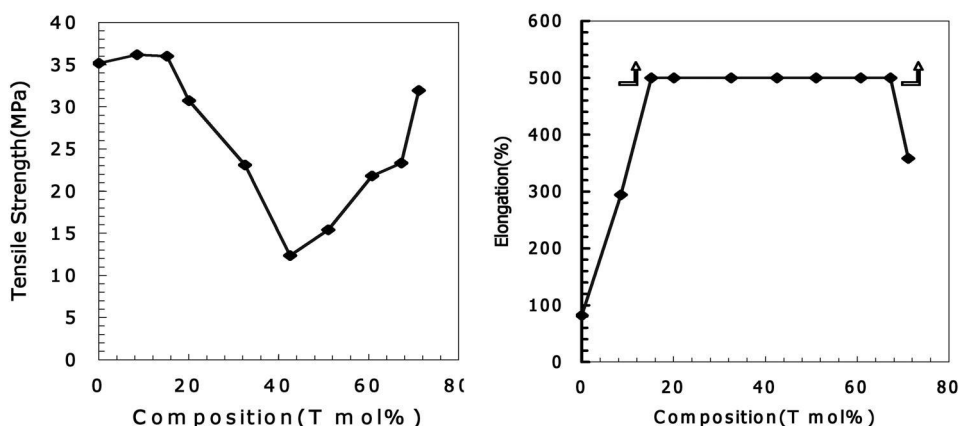


图 1 聚(丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二醇酯)的拉伸强度和断裂伸长率与对苯二甲酸的关系曲线

Figure 1 The tensile strength and elongation at break of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalic acid) with different content of PTA

郭宝华等^[34~36]制备了共聚酯聚(丁二酸丁二酯-共-丁二酸丙二酯)(如式 1 所示),并研究了“奇数”亚甲基丙二醇共聚对 PBS 结构与性能的影响。结果表明,合成的共聚酯聚(丁二酸丁二酯-共-丁二酸丙二酯)为无规共聚物,共聚酯中只有“偶数”共聚单元丁二酸丁二酯[BS]结晶,而“奇数”丁二酸丙二酯[PS]处于无定形态,明确了聚酯多重熔融峰中的“退火峰”来自等温热处理过程中形成的微晶的熔融。首次利用 POM 实时观察了“翅膀”状环带球晶的形成和熔融过程。

PBS 在结晶时还会形成一种特殊的环带球晶形态,即“翅膀”状环带球晶。通过对“翅膀”状环带球晶的原位生长过程进行观察(如图 3 所示),结果发现,PBS 在 80℃ 等温结晶时会形成“翅膀”状环带球晶,“翅膀”状环带球晶结构是 PBS 的一种特殊结晶形态,在其它聚合物中还未见报道。“翅膀”状和环带结构皆发自球晶中心,并随着结晶时间延长沿球晶径向同步生长。也就是说,“翅膀”状结构和环带结构是同步形成,同步生长的。而且,“翅膀”状结构既可以出现在球晶的一三象限也可以出现在二四象限。同时,利用 POM 观察了“翅膀”状环带球晶的原位熔融行为。首先将样品加热到 100℃,然后以 1℃/min 升温熔

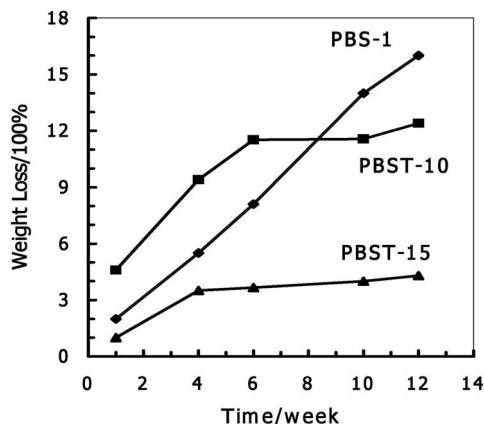
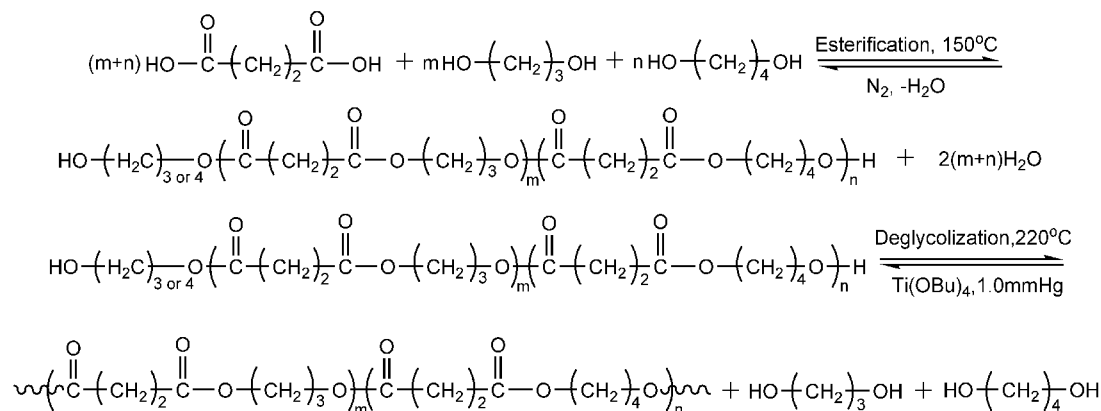


图 2 聚(丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二醇酯)的生物降解性与共聚单体的关系曲线

Figure 2 The biodegradable properties of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalic acid) with different content of PTA



式 1 可生物降解聚(丁二酸丁二醇-共-丁二酸丙二醇酯)的合成反应

Scheme 1 The polycondensation reaction of biodegradable Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)

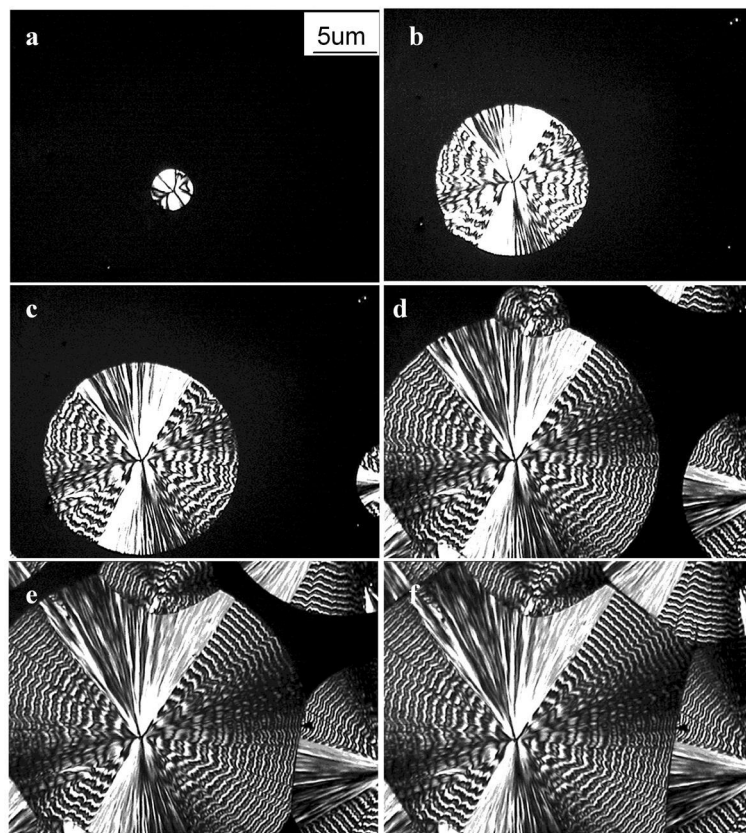


图 3 PBS 在 80℃等温结晶时“翅膀”环带球晶的原位生长过程

Figure 3 The in-situ growth process of “wing” ring-banded spherulites of PBS isothermally crystallized at 80°C

融并用 POM 记录熔融过程,如图 4 所示。在 POM 观察下,随着温度升高,整体视野会变得模糊,球晶慢慢熔融消失。在此过程中,“翅膀”状和环带结构的熔融过程相同,一起熔融消失^[37]。

为深入了解 PBS 降解的详细信息,采用原子力显微镜(AFM)对“自晶种”方法制备的单晶进行了酶降解实验,在浓度为 0.2mg/mL 的蛋白酶 K 酶液中,浸泡表面具有 PBS 单晶的云母基片,如图 5 所示。在酶液中降解 10min 以后,多层单晶表层的不平整表层消失,降解 30min 以后单晶边缘首先开始出现缺陷,继续降解 60min 以后,由于 PBS 分子链与基板吸附性较差,单晶在基板表层脱落^[38]。

在此基础上,郭宝华等^[39]以 1,2-辛二醇为短支化剂,合成了短支化 PBS 共聚物(如式 2 所示),并研

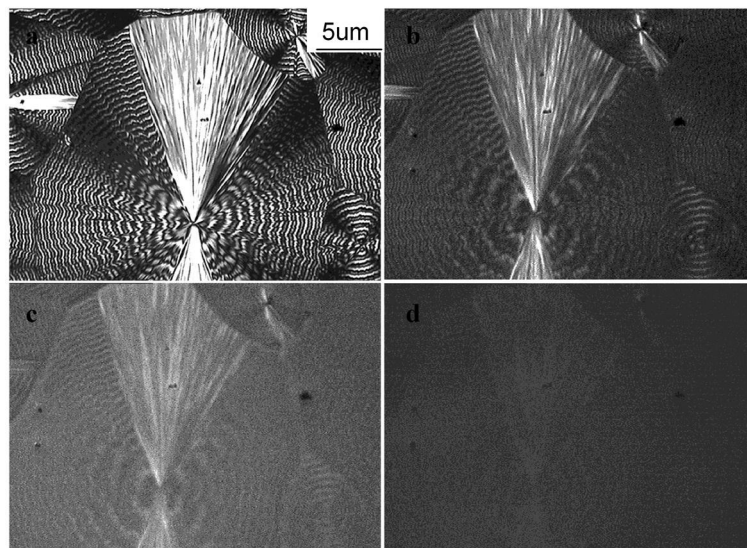


图 4 PBS“翅膀”状环带球晶的原位熔融过程

Figure 4 The in-situ melting process of “wing” ring-banded spherulites of PBS

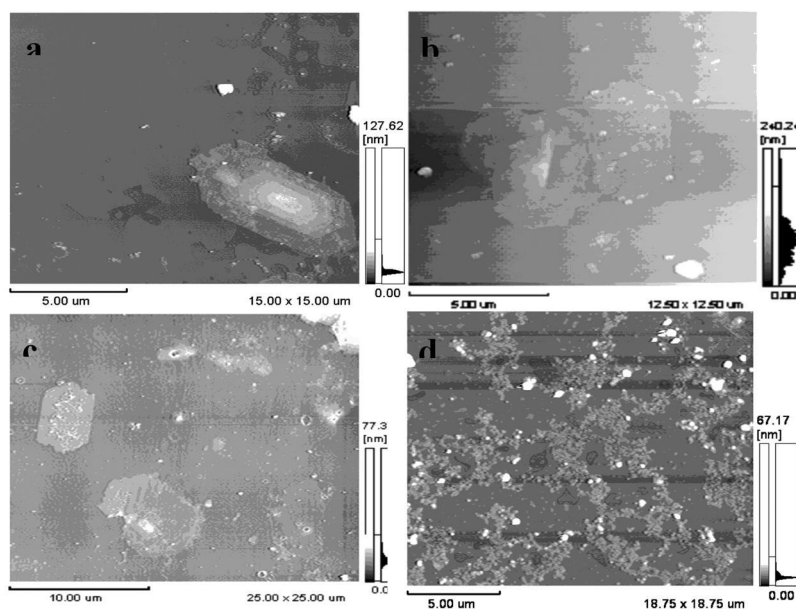


图 5 PBS 单晶的酶降解 AFM 图片

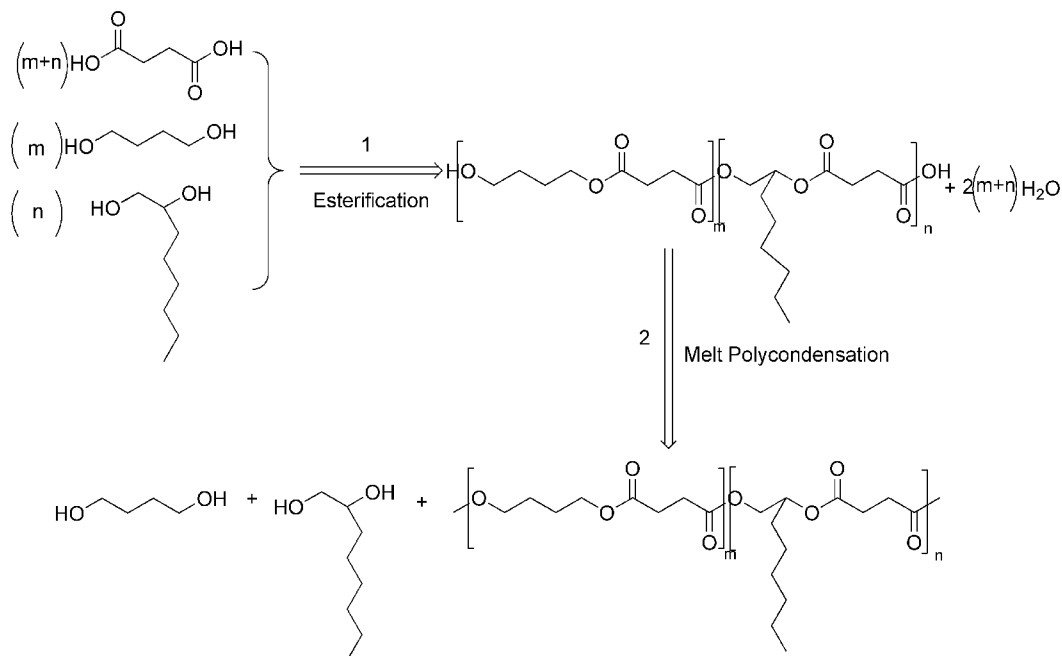
(a: 10min; b: 20min; c: 30min; d: 60min)

Figure 5 The AFM photograph of enzymatic degradation of PBS monocrystal

(a: 10min; b: 20min; c: 30min; d: 60min)

究了短支链对 PBS 结构与性能的影响。图 6 给出了纯 PBS 和短支化 PBS 共聚物的复数粘度、储能模量、及损耗模量与频率的关系曲线。由图 6 可知,在整个测试频率范围内,纯 PBS 及短支化 PBS 共聚物的复数粘度随频率的提高而减小,表现为非牛顿行为。此外,短支化 PBS 共聚物具有比纯 PBS 更高的复数粘度,随着短支化密度的提高,其呈现先增加后减小的趋势。同时,随着频率的增加,纯 PBS 和短支化 PBS 共聚物的储能模量和损耗模量呈现增加的趋势,这种增加趋势在低频区更为显著。此外,在整个测试频率范围内,短支化 PBS 共聚物的储能模量和损耗模量均高于纯 PBS,这进一步说明支链更易使 PBS 的分子链发生缠结,导致其模量提高。而在高频区,短支化 PBS 共聚物的储能模量和损耗模量几乎与纯 PBS 相当,表明在剪切力作用下短支化 PBS 共聚物的分子链更易发生解缠结。图 7 给出了 PBS 的拉伸

强度和断裂伸长率与共聚单体 1,2-辛二醇含量的关系曲线,由图 7 可知,共聚单体 1,2-辛二醇的加入降低了 PBS 的拉伸强度,并且随共聚单体 1,2-辛二醇含量的提高,其拉伸强度呈现下降趋势,但当 1,2-辛二醇含量超过 10mol% 时,其拉伸强度下降幅度有所减缓。



式 2 可生物降解短支化 PBS 共聚物的合成过程

Scheme 2 The polycondensation process of biodegradable short-chain branched PBS copolymers

由图 7 可知,短支化 PBS 共聚物具有更高的断裂伸长率,随共聚单体含量的提高其呈现递增趋势。当共聚单体 1,2-辛二醇含量为 15mol% 时,短支化 PBS 共聚物的断裂伸长率可达 345%,与纯 PBS 相比,提高了近 1.1 倍。短支化 PBS 共聚物的拉伸性能的提高可归因于以下几个方面:(1)共聚单体 1,2-辛二醇的加入提高了 PBS 分子链的柔韧性,因此材料韧性得到改善;(2)共聚单体 1,2-辛二醇的加入降低了聚合物的相对结晶度,这也间接导致材料韧性的改善。以上结果表明材料的力学性能与其化学结构和相对结晶度有很大的关系。

除了上述传统的二元酸或二元醇来对 PBS 进行改性,其它关于 PBS 的共聚改性也有相关文献报道。如乳酸、己内酯^[40]、1,4-环己烷二甲醇^[41]等。为改善 PBS 的结晶行为,Im 等^[42,43]用邻甲酸甲酯苯磺酰氯对 PBS 进行改性。结果表明,与纯 PBS 相比,PBS 共聚物具有更高的结晶速率。PBS 主链上的磺酸钠离子起到成核剂的作用。为改善 PBS 的生物降解性,Pepic 等^[44]用聚氧化乙烯作为软段与 PBS 进行共聚,结果表明:共聚单体的引入改善了 PBS 的生物降解性和柔韧性。李春成等制备了 PBS 与聚丙二醇、聚丁二酸 1,2-丙二醇酯的嵌段共聚物,结果表明,聚丙二醇的引入提高了 PBS 的力学性能和生物降解性,PBS 嵌段共聚物的断裂伸长率是纯 PBS 的 2~5 倍,但降低了材料的玻璃化转变温度、熔点、结晶温度及结晶度,他们进一步以六亚甲基二异氰酸酯为扩链剂,以丁二酸、丁二醇、1,2-丙二醇通过嵌段共聚制备了 PBS 嵌段共聚物^[45,46]。

2.2 PBS 的共混改性

物理共混主要是通过控制聚合物的结晶度和相尺寸来达到改善材料物理机械性能的目的,通常用来与 PBS 共混的聚合物主要集中可生物降解聚酯,此外,共混物相容性好坏也是一个关键问题,直接影响到聚合物多组分体系的结构、形态、热力学性能、及生物降解性。虽然 PBS 综合性能优良,具有良好的物理机械性和生物降解性,但其成本较高,从而限制了其在其它领域中的应用范围。同时,单一聚合物很难满足材料性能的广泛要求,而与其它聚合物的共混或复合则可以利用两种聚合物各自的优点,制备出性能优异的高分子复合材料。与 PBS 共混的可生物降解高分子材料有淀粉^[47]、纤维素^[48]、聚乳酸

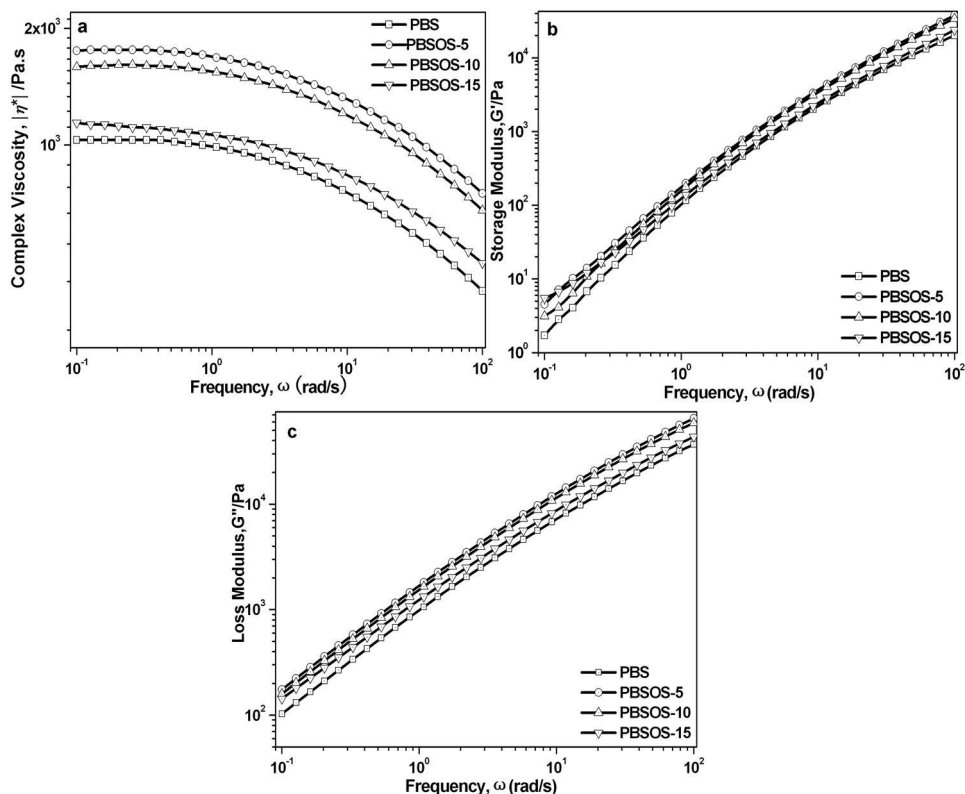


图 6 可生物降解短支化 PBS 共聚物的复数粘度
(a)、储能模量(b)、及损耗模量(c)与频率的关系曲线

Figure 6 The complex viscosity

(a)、storage modulus(b) and loss modulus(c) of biodegradable short-chain branched
PBS copolymers versus frequency

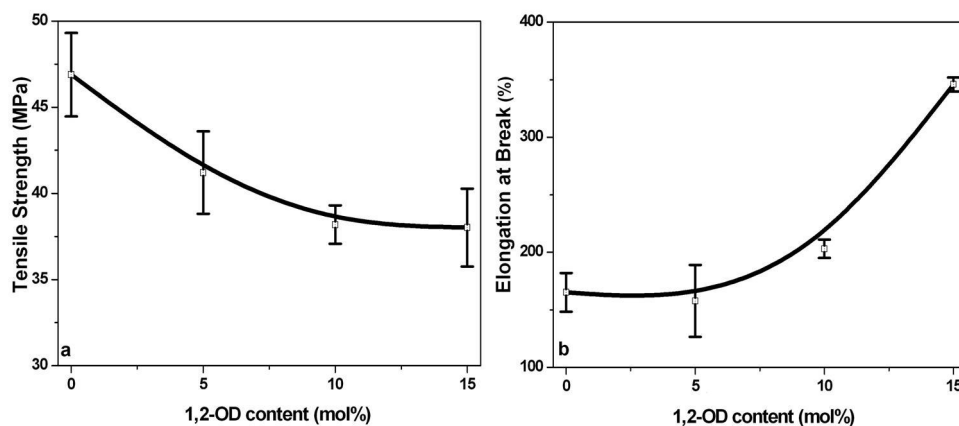


图 7 可生物降解短支化 PBS 共聚物的拉伸强度和断裂伸长率
与共聚单体 1,2-辛二醇含量的关系曲线

Figure 7 The tensile strength and elongation at break of biodegradable short-chain branched PBS
copolymers with different 1,2-OD segments content

(PLA)^[49]、聚己内酯(PCL)^[50]、聚丁二酸乙二酯(PES)^[51]等。Ratto 等^[52]研究了 PBSA/淀粉共混体系的加工、物理机械性及生物降解性。淀粉的加入提高了其生物降解速率,当淀粉含量为 20%(wt)时,共混体系的生物降解性达到最佳。Flores 等^[53]用糠醛做为 PBS/淀粉共混体系的增塑剂,少量糠醛的加入

可以大幅度提高共混体系的断裂伸长率。但淀粉的加入在一定程度上牺牲了材料的物理机械性能。此外,淀粉和PBSA的相容性较差,淀粉的加入使制品变脆难于加工,因此有关该体系还需进一步研究。Liu等^[54,55]用一种天然黄麻来改性PBS的力学性能和生物降解性。首先分别用酸和碱来处理黄麻,然后再与PBS在哈克上进行共混制得复合材料。当黄麻含量为10%(wt)时,PBS具有良好的生物降解性和力学性能。Wang等^[56]采用引发剂DCP来原位改性PBS/PLA共混体系。结果表明,加入0.02~0.5%(wt)的DCP可以有效改善PBS/PLA共混体系的韧性;当加入0.1%(wt)的DCP,材料的缺口冲击强度从3.7kJ/m²提高到30kJ/m²。Bhatia等研究了PLA/PBS/clay纳米复合材料的流变行为和热性能,流变结果表明,高含量粘土(>3wt%)可大幅度改善材料的粘弹性。粘土的加入使共混物的类似液体行为转变成类似固体行为。稳态剪切表明,随着剪切速率的提高其剪切粘度下降,表现为非牛顿剪切变稀行为。当粘土含量提高时,材料表现为假塑性行为。热性能表明,粘土的加入改善了共混体系的初始分解温度和热分解活化能^[57]。此外,其它不可生物降解聚合物,如芳香族聚酯PET、PBT等,也用来对PBS进行改性。一般将芳香族的PBT与PBS共混,在高温和氮气气氛下熔融共混以促进酯交换反应,可以提高共混物的相容性,从而使材料的性能得到改善。通常熔融共混时间较短以避免副反应的发生^[58]。Gcwabaza等^[59]研究了PP/PBS/clay三元共混体系的结构与性能。结果表明,蒙脱土的加入减小了共混体系的分散相尺寸。此外,共混体系的力学性能和热性能得到改善。

2.3 其它改性

除上述的共聚或共混方法改性外,无机物填充改性PBS也是常用的方法之一。这些无机填料一般可以改善PBS的物理机械性能及结晶性能。常用的无机填料有碳纳米管^[60]、蒙脱土^[61]、二氧化硅^[62]、及二氧化钛^[63]等。Shih等^[64]用二环己基碳二亚胺来改性多壁碳纳米管,然后再与PBS进行熔融共混,结果表明:碳纳米管在PBS基体中分散比较均匀,碳纳米管的加入提高了PBS的热性能和力学性能。当碳纳米管含量为3%(wt)时,与纯PBS相比,复合材料的热分解温度提高了12℃,此外,其表面电阻下降了9个数量级,可以应用于电子包装领域。但无机填料与聚合物的界面作用、相容性及无机物的良好分散还有待进一步深入研究。

3 展望

聚丁二酸丁二酯(PBS)及其共聚物具有良好的力学性能和生物降解性,在环境保护和生物医用领域受到广泛关注,在全生物降解塑料中是最有发展前途的高分子材料之一。目前,国外的日本三菱化学公司(Greenpla)和昭和高分子公司的(Bionolle)都已经实现PBS的工业化,其产品主要应用于注塑领域,而Bionolle在食品应用领域受到限制。巴斯夫公司的(Ecoflex)已经形成年产7000t/a的产量,并且其除了应用注塑领域外,主要在薄膜中使用。我国的安庆和兴化工公司已经形成年产10000t/a的产量,其主要应用在注塑及薄膜领域。但是,PBS还存在价格高、韧性差、结晶速率慢、及熔体强度低等问题。因此今后对PBS的研究及改性的重点有以下几个方面:(1)进一步优化PBS的聚合工艺(降低聚合时间和聚合温度)及开发新的环境友好催化剂体系和协效催化剂,以保证高分子量PBS聚酯的制备;(2)共聚或共混改性可进一步提高PBS的物理机械性和生物降解性,降低其结晶度,有效调控PBS的生物降解性;(3)提高PBS聚合物的储存稳定性和耐湿热老化性能。在此基础上,进一步提高PBS薄膜制品的横向拉伸强度和抗撕裂强度,扩展其在食品包装领域的应用范围。

参考文献:

- [1] Nair L S, Laurencin C T. Prog Polym Sci, 2007, 32:762~798.
- [2] Ikada Y, Tsuji H. Macromol Rapid Commun, 2000, 21:117~132.
- [3] Misra S K, Valappil S P, Roy I. Biomacromolecules, 2006, 7:2249~2258.
- [4] Iwata T, Doi Y. Macromol Chem Phys, 1999, 200:2429~2442.
- [5] Yu L, Dean K, Li L. Prog Polym Sci, 2006, 31:576~602.
- [6] Ujima T. Polym Degrad Stab, 1998, 59:209~214.

- [7] Takasu A, Iio Y, Oishi Y, Narukawa Y, Hirabayashi T. *Macromolecules*, 2005, 38, 1048~1050.
- [8] Shirahama H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80, 340~347.
- [9] Jin H I, Kim D S, Lee B Y. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38, 2240~2246.
- [10] Jin H J, Lee B Y, Kim M N. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38, 1504~1511.
- [11] 张敏, 童晓梅, 王晓霞, 刘保健. 陕西科技大学学报, 2006, 24, 8~11.
- [12] 郭宝华, 丁慧鸽. 高等学校化学学报, 2003, 24, 2312~2316.
- [13] Song D K, Sung Y K. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56, 1381~1395.
- [14] Ishii M, Okazaki M, Shibasaki Y, Mitsuru U. *Biomacromolecules*, 2001, 2, 1267~1270.
- [15] 孙杰, 张大伦, 谭惠民. 中国塑料, 2004, 18, 43~45.
- [16] 张昌辉, 张敏, 赵霞. 现代化工, 2008, 10, 54~56.
- [17] Nikolic M S, Djonlagic J. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74, 263~270.
- [18] Montaudo G, Rizzarelli P. *Polym Degrad Stab*, 2000, 70, 305~314.
- [19] Lindstrom A, Albertsson A C, Hakkarainen M. *Polym Degrad Stab*, 2004, 83, 487~493.
- [20] 张培娜, 黄发荣, 王彬芳. 华东理工大学学报, 2001, 27, 64~67.
- [21] Shirahama H, Kawaguchi Y, Aludin M, Yasuda H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 50, 340~347.
- [22] Huang C Q, Luo S Y, Xu S Y, Zhao J B, Yang W T. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115, 1555~1565.
- [23] Kendagannaswamy B K. *J Appl Polym Sci*, 2002, 79, 1816~1824.
- [24] Ren M Q, Song J B, Song C L, Zhang H L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2005, 43, 3231~3241.
- [25] Li F X, Xu X J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44, 1635~1644.
- [26] Chae H G, Park S H, Kim B C, Kim D K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42, 1759~1766.
- [27] Gan Z H, Abe H, Kurokawa H, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2001, 2, 605~613.
- [28] 孙杰, 谭惠民, 罗运军, 张大伦. 工程塑料应用, 2004, 32, 14~16.
- [29] Nikolic M S, Djonlagic J. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74, 263~270.
- [30] Nagata M, Gotob W, Tsutsumi S N. *Polymer*, 2000, 41, 4373~4376.
- [31] 孙元碧, 徐军, 徐永祥, 郭宝华. 高分子学报, 2006, 6, 745~749.
- [32] Park Y H, Cho C G. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79, 2067~2075.
- [33] 孙元碧, 徐军, 徐永祥, 燕立唐, 郭宝华. 高等学校化学学报, 2006, 27, 360~364.
- [34] 徐永祥, 徐军, 孙元碧, 刘德华, 郭宝华. 高分子学报, 2006, 8, 1000~1006.
- [35] Xu Y X, Xu J, Liu D H, Guo B H, Xie X M. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109, 1881~1889.
- [36] Xu Y X, Xu J, Guo B H, Xie X M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45, 420~428.
- [37] 徐永祥. 聚二元酸酯类脂肪族聚酯的合成和结晶行为研究. 清华大学博士论文, 2006.
- [38] 段久芳. 聚丁二酸丁二酯(PBS)的共聚改性及结晶行为研究. 清华大学博士后研究报告, 2009.
- [39] Wang G L, Gao B, Ye H M, Xu J, Guo B H. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117, 2538~2544.
- [40] 张敏, 韩伟, 李文清, 王蕾, 邱建辉. 现代化工, 2007, 2, 39~43.
- [41] 张敏, 来水利, 宋洁, 邱建辉. 高等学校化学学报, 2008, 29, 1243~1246.
- [42] Han S I, Lee W D, Kim D K, Im S S. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25, 753~758.
- [43] Lim J S, Lee Y I, Im S S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2008, 46, 925~937.
- [44] Pepic D, Zagar E, Zigon M, Krzan A, Kunaver M, Djonlagic J. *Eur Polym J*, 2008, 44, 904~917.
- [45] Huang X, Li C C, Zheng L C, Zhang D, Guan G H, Xiao Y N. *Polym Int*, 2009, 58, 893~899.
- [46] Zheng L C, Li C C, Huang W G, Huang X, Zhang D, Guan G H, Xiao Y N, Wang D J. *Polym Adv Technol*, 2009, DOI: 10.1002/pat.1530.
- [47] Ohkita T, Lee S H. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97, 1107~1114.
- [48] Tatsushima T, Ogata N, Nakane K, Ogihara T. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96, 400~406.
- [49] Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. *Polymer*, 2006, 47, 3557~3564.
- [50] Qiu Z B, Komura M, Ikehara T, Nishi T. *Polymer*, 2003, 44, 7749~7756.
- [51] Qiu Z B, Komura M, Ikehara T, Nishi T. *Polymer*, 2003, 44, 7781~7785.
- [52] Ratto J A, Stenhouse P J, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R. *Polymer*, 1999, 40, 6777~6788.
- [53] Flores E D, Funabashi M, Kunioka M. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112, 3410~3417.
- [54] Liu L F, Yu J Y, Cheng L D, Qu W W. *Composites, Part A*, 2009, 40, 669~674.
- [55] Liu L F, Yu J Y, Cheng L D, Yang X J. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94, 90~94.
- [56] Wang R Y, Wang S F, Zhang Y, Wan C Y, Ma P M. *Polym Eng Sci*, 2009, 49, 26~33.
- [57] Bhatia A, Gupta R K, Bhattacharya S N, Choi H J. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114, 2837~2847.

- [58] Kim Y J, Park O. J Appl Polym Sci, 1999, 72, 945~951.
- [59] Gewabaza T, Ray S S, Focke W W, maity A. Eur Polym J, 2009, 45, 353~367.
- [60] Pramoda K P, Linh N T, Zhang C, Liu T X. J Appl Polym Sci, 2009, 111, 2938~2945.
- [61] Koyama T, Tanoue S, Iemoto Y, Maekawa T, Unryu T. Polym Compos, 2009, In Press.
- [62] Lim J S, Hong S M, Kim D K, Im S S. J Appl Polym Sci, 2008, 107, 3598~3608.
- [63] Miyauchi M, Li Y J, Shimizu H S. Environ Sci Technol, 2008, 42, 4551~4554.
- [64] Shih Y F, Chen L S, Jeng R J. Polymer, 2008, 49, 4602~4611.

Development in Synthesis and Modification of Biodegradable Poly(butylene succinate) and its Copolymers

WANG Guo-li, XU Jun, GUO Bao-hua

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Poly(butylene succinate) (PBS) as one of most important biodegradable polymers are paid lot of concerns in its synthesis and modification. The use of biodegradable polymers can decrease “White Pollution” caused by using of common polymers, such as PP, PE and *etc.* In this paper the polycondensation methods and process of PBS are reviewed. In order to enhance their properties and extend their application fields, the physical and chemical modifications of PBS are also given an introduction.

Key words: Poly(butylene succinate); Synthesis; Copolycondensation; Blending