

生物降解塑料聚丁二酸丁二酯及其共聚物：从基础研究到产业化

唐一壬, 齐治国, 张 旻, 刘 丹, 徐 军, 郭宝华*

(清华大学化工系高分子研究所, 北京 100084)

摘要:聚丁二酸丁二酯(PBS) 及其共聚物是一类综合性能良好、加工性能优异的生物可降解高分子材料, 是目前产业化并获得广泛应用的可全生物降解材料之一。本文总结了作者课题组在 PBS 材料合成、改性、结构和性能表征及其产业化方面的进展。通过高效催化剂的设计与制备, 采用熔融缩聚直接制备高分子量的 PBS。通过无规共聚、引入支化结构等分子结构设计方法, 可以调节材料的结晶行为、物理机械性能和生物降解速率。基于构型(构象)匹配, 设计了全组成范围的类质同晶体系聚(丁二酸丁二酯-co-富马酸丁二酯), 进一步发现富马酸丁二酯是 PBS 的高效大分子型成核剂。通过共混和纳米材料复合改性, 调控微观相结构和不同组分间的相互作用, 大幅度提高材料力学性能。在此基础上, 与企业合作, 建成了年产万吨 PBS 及其共聚物树脂的生产线, 生产的树脂可以挤出、注塑、吸塑和吹膜, 已经用于超市购物袋和生物降解地膜等用途。

关键词:聚丁二酸丁二酯; 全生物降解材料; 共聚; 结晶; 产业化

引言

聚丁二酸丁二酯(PBS)是一种典型的半结晶热塑性塑料^[1], 熔点较高、力学和加工性能优异、产品失去使用价值后可丢弃在自然中, 被微生物分解生成 CO_2 和 H_2O , 有广泛的应用领域和研究价值。PBS 及其共聚物的强度和韧性可与低密度聚乙烯相媲美, 是目前产业化并获得广泛应用的可全生物降解材料之一^[2], 表 1 给出了 PBS 及其共聚物的主要制造商。

Carothers 首次合成了 PBS 以来, 1993 年, 日本昭和公司首先研发了用异氰酸酯扩链制备高分子量 PBS 技术, 其公司所制备的 PBS 材料力学性能好, 耐热接近 100°C , 可用传统聚烯烃加工设备加工, 产品名称 Bionolle。Fujimaki^[3]报道, Bionolle 产品主要用于生产包装瓶和薄膜等, 已批量生产投入市场。

2001 年, 德国 BASF 公司推出了可生物降解的脂肪族-芳香族共聚酯 Ecoflex, 由丁二醇、己二酸和对苯二甲酸缩聚而成, 年产 6000t。2003 年, 日本三菱化学公司推出了商标为 GS Pla 的 PBS 产品, 由丁二酸、乳酸和丁二醇共聚而成, 年产 3000t。上世纪 90 年代, 美国 Eastman 研发了聚(己二酸丁二酯/对苯二甲酸丁二酯), 年产 15000t, 2004 年意大利 Novamont 公司收购了该技术。

国内 PBS 产业起步相对较晚。2007 年, 依托中国科学院理化研究所技术, 杭州鑫富药业公司建成年产 3000t 的 PBS 生产线。本课题组用熔融缩聚法合成了高分子量的 PBS, 通过与对苯二甲酸二甲酯^[5]、甲基丁二酸^[6]和丙二醇^[7]等单体共聚, 制备的无规共聚物可调节生物降解速率和力学性能。目前依托该技术, 安徽安庆和兴化工有限责任公司建成年产万吨级的 PBS 连续法生产线, 新疆蓝山屯河化工有限公司建成年产 5000t 的间歇法薄膜级树脂生产线。此外, 北京化工大学、中科院化学所、中科院上海有机所、北京理工大学、天津大学、四川大学、华东理工大学、北京服装学院和陕西科技大学等单位也进行了 PBS 的相关研究。

与天然高分子如淀粉、纤维素等和其它化学合成的可降解高分子相比, PBS 的综合性能较佳, 主要表

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.009

收稿: 2015-06-23; 修回: 2015-07-08;

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673050, 21274077, 21374054, 51473085)、科技部 863 项目(2011AA02A203)和 973 项目(2014CB932202);

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@tsinghua.edu.cn.

表 1 PBS 及其共聚物的制造商^[4]

Table 1 Manufacturers of PBS and PBS copolymers^[4]

制造商	产品	单体	产量(吨/年)
和兴化工有限责任公司	PBS 及其共聚物	丁二酸、丁二醇、支化二酸	10000
鑫富药业	Biocosafe	丁二酸、己二酸、丁二醇	3000
新疆蓝山屯河聚酯有限公司	PBS, PBAT	丁二酸、己二酸、对苯二甲酸、丁二醇	5000
金发科技	PBSA	丁二酸、己二酸、丁二醇	3000
BASF, Germany	Ecoflex	己二酸、对苯二甲酸、丁二醇	14000
Eastmann, USA	East Bio	己二酸、对苯二甲酸、丁二醇	15000
Showa, Japan	Bionolle	己二酸、丁二甲酸、丁二醇	5000
Mitsubishi Chemical, Japan	GS Pla	丁二酸、乳酸、丁二醇	3000
Mitsubishi Gas Chemicals, Japan	Iupec	丁二酸、碳酸酯、丁二醇	
Nippon Shokubai, Japan	Lunare	丁二酸、己二酸、乙二醇	
Ube, Japan	Eternacoll 3050	癸二酸、乙二醇	
Ire Chemical, Korea	Enpol	丁二酸、己二酸、对苯二甲酸、丁二醇	
SK Chemicals, Korea	Skygreen	丁二酸、己二酸、丁二醇、乙二醇	

现在如下几个方面：

- (1)PBS 有着良好的综合力学性能,可以满足通用塑料的使用要求,而且其主要在堆肥等接触微生物的条件下降解；
- (2)PBS 加工性能优良,可在通用加工设备上进行各类成型加工,是目前通用型降解塑料中加工性能最好的,这一点对降解塑料应用至关重要,可以进行吹塑、吸塑、注塑、流延、吹膜和纺丝等加工；
- (3)PBS 系列聚酯具有出色的耐热性能,热变形温度接近 100℃,改性后可超过 100℃,满足日常用品的耐热需求,可用于制备冷热饮包装和餐盒；
- (4)通过调节其分子结构和聚集态结构,还可实现可控降解。例如,通过无规共聚调节共聚物的组成,可以在很宽的范围内调节其降解速率。

正是由于 PBS 具有良好的综合力学性能和优异的热塑性加工性能,这类材料已经广泛应用于一次性包装、餐具、化妆品瓶及药品瓶、农用薄膜、农药及化肥缓释材料等领域。但是,PBS 使用过程中仍存在熔体强度差、结晶速率慢和价格高等不足,因此尚需进一步研究其合成工艺和后期改性加工,包括共聚、物理共混和填充改性等。

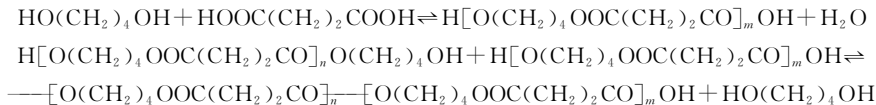
1 PBS 的合成工艺

PBS 的合成方法从大的方面可以分为化学聚合法和酶聚合法两类。目前,酶聚合法由于受到合成成本较高,产物分子量低等限制而尚未广泛使用。化学聚合法合成成本较低,同时可以根据产品性能需要对聚合物分子链结构进行设计,主要包括熔融缩聚法、溶液缩聚法、酯交换法和扩链法等,其中熔融缩聚法是现在工业上应用最广的 PBS 聚合方法。

溶液缩聚法是将丁二酸和丁二醇溶于溶剂中,首先在一定温度下反应,通过溶剂回流带走一部分水,直至酯化完成,之后在更高的温度下进行缩聚反应。溶液缩聚法反应温度不高,但是反应时间长,且聚合过程中使用溶剂,故其在工业上的应用受到一定限制。酯交换法一般是丁二酸二甲酯与等量的丁二醇,在催化剂作用下,经酯交换和高温缩聚得到聚酯。酯交换法工艺复杂,需要增加丁二酸甲酯化和甲醇回收工序,导致生产成本低,由于这些缺点,工业上该方法应用较少。扩链法是制备高分子量 PBS 的一种反应条件较温和的方法。扩链剂可与羟基或羧基封端的 PBS 分子链反应,提高聚合物分子量。常用的

扩链剂包括异氰酸酯、二恶唑啉、酸酐、环氧化合物等。

熔融缩聚法制备 PBS 主要包括两个过程——酯化和缩聚。首先丁二酸和丁二醇(稍过量的丁二醇)在氮气的保护下,在 150~220℃下发生酯化反应。然后在酯化完全后,体系在高真空度下,在 220℃至 240℃之间发生缩聚反应,得到高分子量的 PBS。为得到高分子量的 PBS,用熔融缩聚法合成 PBS 需要注意以下几点:(1)在酯化阶段,体系中产生的水必须被排出。否则,缩聚反应将进行很长时间同时可能无法得到高分子量的 PBS;(2)酯化反应需要在适当的温度下进行。随着反应温度的升高,酯化速率将提高,同时更多的副产物将生成,其中主要的副产物是丁二醇脱水生成的四氢呋喃;(3)在缩聚阶段,体系需要保持高的真空度从而除去少量的水和多余的丁二醇,最终得到高分子量的聚合物。第四,应选择高活性且耐水解的催化剂。本课题组开发了具有较高活性的钛-硅复合催化剂,通过熔融缩聚法制备了重均分子量超过 20 万的 PBS 树脂,其机械性能可与通用塑料相比。



式 1 PBS 合成的反应方程式

Scheme 1 Chemical formulation of PBS synthesis

2 PBS 共聚物及其性能

共聚是调控聚合物材料熔点和结晶度的主要方法之一,从而改善材料的物理和机械性能。中科院化学所李春成课题组通过扩链的方法,合成了一系列含有不饱和双键的多嵌段共聚物^[8~11]并通过双键后续的反应制备了功能化的 PBS^[12,13]。中科院理化所季君晖等将 PBS 进行等离子体处理,并研究了其性能及应用^[14,15]。中科院上海有机所曹阿民等合成了功能性的 PBS 聚酯^[16~18]及 PBS 嵌段共聚物^[19]。

本课题组等将不同单体与丁二酸和丁二醇无规共聚,从而调节 PBS 的性能,共聚单体包括己二酸^[20]、对苯二甲酸、甲基丁二酸^[6]、苯基丁二酸^[21]、富马酸^[22,23]、丙二醇^[24~25,7]、己二醇^[26]和 1,2-辛二醇^[27]等。

2.1 PBS 无规共聚物的热力学和机械性能

对于一般 PBS 无规共聚物来说,第三单体的加入会导致聚合物熔点和结晶度的明显下降。图 1 显示了不同 PBS 无规共聚物的熔点和结晶度随共聚组分的变化情况。当共聚单体的含量小于 40mol%时,无规共聚使可结晶性链段的序列长度变短,共聚单元被排除在晶格以外,使无规共聚物的熔点和结晶度随共聚单元含量的增加而逐渐下降。

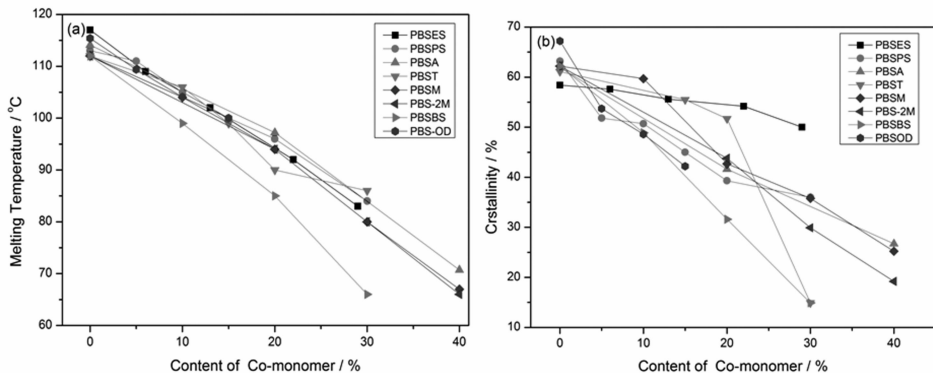


图 1 不同共聚单体的共聚含量对共聚物熔点(a)和结晶度(b)的影响

Figure 1 Effect of copolymerization on the melting point (a) and degree of crystallinity (b) of various random copolymers

本课题组将对苯二甲酸与丁二酸丁二醇进行无规共聚,制备了全组分范围的聚丁二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBST)^[28],并通过改变对苯二甲酸的含量来调节共聚物的机械性能和生物降解性。如图 2 所示,共聚物中 BS 和 BT 结构单元序列分布随投料比变化呈规律性渐变趋势。且进一步证明了 PBST 共聚物序列分布近似于无规共聚物,且随着 BT 单元含量的增加,PBS 序列长度减小,到 PBST-50 时,已是完全无规分布。如图 3 所示,PBS 晶体结构为单斜晶系,PBT 晶体结构为三斜晶系。随着共聚物中 BT 的增加,晶体结构逐渐由 PBS 的单斜晶系占主导地位转变为 PBT 的三斜晶系占主导地位。如图 4,对苯二甲酸的加入改善了共聚物的机械性能,拉伸强度随对苯二甲酸含量增加先略有增加,而后下降,达到一最小值后又上升。PBST 共聚物的断裂伸长率在对苯二甲酸加入后均有明显的改善。当对苯二甲酸含量在 15~65mol%之间时,共聚物断裂伸长率均大于 500%,材料韧性显著提高。

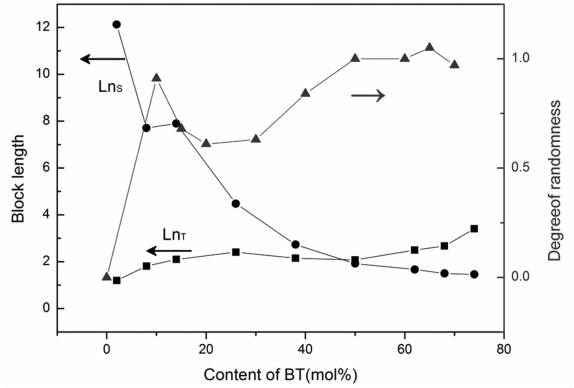


图 2 PBST 序列长度及无规度随 BT 含量的变化
Figure 2 Sequence length and degree of randomness of PBST with different BT contents

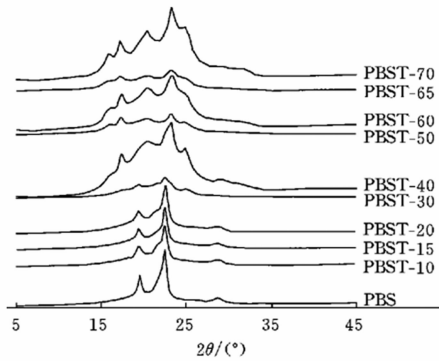


图 3 PBS 和 PBST 的 XRD 图
Figure 3 Wide-angle X-ray diffraction of PBS and PBST

与线性聚合物相比,支化聚合物由于在聚合物主链上引入了缺陷,其力学性能和结晶行为也有所不同。本课题组以 1,2-辛二醇为支化剂,合成了短支化的 PBS 共聚物^[27]。如表 1 所示,共聚单体 1,2-辛二醇的加入降低了 PBS 的拉伸强度。短支化的 PBS 共聚物具有更高的断裂伸长率,随 1,2-辛二醇含量的增加呈现递增趋势。当 1,2-辛二醇含量为 15% 时,共聚物的断裂伸长率达到 345%,与纯 PBS 相比提高 1.1 倍。

与短支化共聚物作为对比,本课题组^[29]研究了以 1,2,4-丁三醇(BT)为支化剂的 PBS 长支化共聚物 PBSBT 的性能(见表 2)。长支化的 PBSBT 呈现出更高的拉伸强度,当 BT 的量为 1 mol% 时,PBSBT 比线性 PBS 的拉伸强度提高了 31%。但是,长支化 PBSBT 的断裂伸长率随着 BT 含量的增加而逐渐下降。

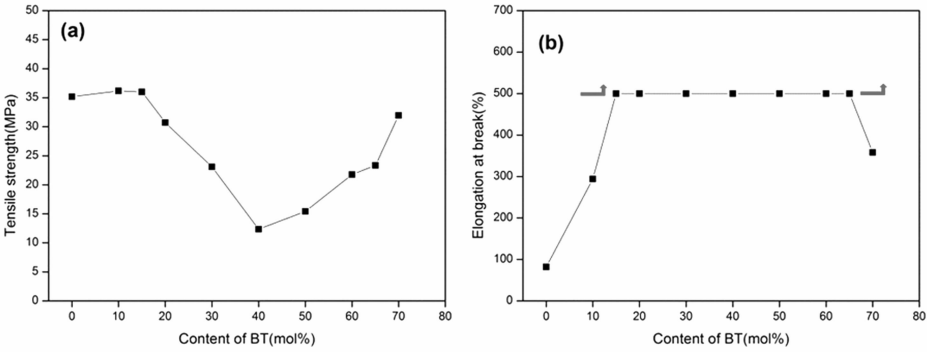


图 4 PBST 的拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)随对苯二甲酸含量的变化
Figure 4 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of PBST with different BT contents

表 2 短支化(PBSOS)和长支化(PBSBT)聚合物的热力学性能和机械性能

Table 2 Thermal and mechanical properties of short chain branched (PBSOS) and long chain branched (PBSBT) polymers

支化类型	样品	熔点(℃)第一次/ 第二次升温	熔熔融(J·g ⁻¹)第一次/ 第二次升温	结晶温度/ ℃	玻璃化温度/ ℃	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
—	PBS	115.2/114.1	96.8/76.9	73.5	−31.8	47.0	170
Short chain	PBSOS-5	109.9/109.4	83.4/73.2	66.4	−33.6	42.0	155
Short chain	PBSOS-10	104.4/104.1	74.3/59.6	59.9	−34.4	38.5	200
Short chain	PBSOS-15	100.1/100.0	57.2/45.4	56.4	−33.4	39.0	340
Long chain	PBSBT-0.5	115.2/114.3	67.7/56.1	72.3	−31.5	47.5	174
Long chain	PBSBT-0.75	116.2/114.4	82.7/57.9	74.5	−27.7	59.0	125
Long chain	PBSBT-1	115.1/113.9	80.9/54.8	78.2	−29.9	62.0	76

除了在 PBS 中共聚偶数碳脂肪酸或脂肪醇获得“偶数碳-偶数碳”共聚酯并研究其化学结构、结晶行为及力学性质之外,在 PBS 中共聚奇数碳的 1,3-丙二醇单体获得“奇数碳-偶数碳”共聚酯会赋予材料新的性质。本课题组以 1,4-丁二酸、1,4-丁二醇和 1,3-丙二醇为单体^[7,25,26],获得了聚丁二酸丁二酯-co-丁二酸丙二酯(PBSPS)。如图 5 所示,与 PBS 相比,PBSPS 的玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)和结晶度(X_c)均有所下降。Bikiaris 等^[30]对于全组成范围内 PBSPS 共聚物的结晶及熔融行为研究发现,PBSPS 表现为同二晶的晶体结构,且当丁二酸丙二酯共聚组分 70%~80% 范围内,共聚物表现为完全非晶态结构。由于 PPS 结晶度较低,在 *R. delemar* 脂肪酶作用下,脂肪族聚酯的酶解速率为 $PPS < PES < PBS$ ^[31]。对于 PBSPS 共聚物,在丁二酸丙二酯共聚组分含量在 60%~90% 的低结晶度范围内,共聚物具有更高的酶解速率^[30]。这为通过化学结构调控聚合物材料结晶行为,并进一步调控降解速率提供了基础。

2.2 PBS 共聚物的加工性能

重均分子量小于 10 万的 PBS 可以用于挤出加工或注射成型。但是,吹塑成型要求聚合物有较高的熔体强度。在 PBS 分子链中引入支化结构(特别是长支化)可以有效地提高聚合物的熔体强度。本课题组分别以 1,2-辛二醇^[27]和 1,2,4-丁三醇^[29]为短支化剂和长支化剂合成了 PBS 的支化共聚物,并研究了其对 PBS 加工性能的影响。

如图 6、7 所示,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,均表现出剪切变稀行为。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。从长支化 PBSBT 的流变性能可知,少量(少于 1%)长支化的加入可以显著提高聚

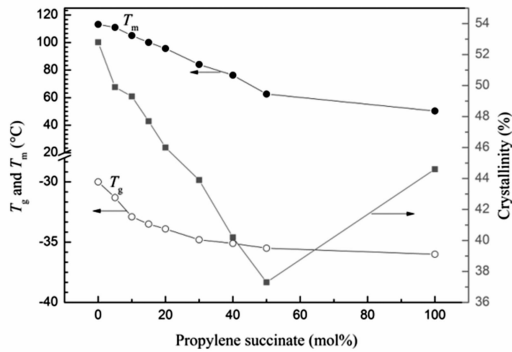


图 5 丙二醇含量对 PBS 共聚物熔点、玻璃化转变温度及结晶度的影响

Figure 5 Effect of propanediol content on the melting point, glass transition temperature and crystallinity of PBS copolymer

合物在低频区的零切粘度、储能模量和损耗模量,而且长支化的聚合物的剪切变稀行为比 PBS 更为显著。这主要是因为长支化的聚合物中支链长度足够长,分子链间存在更多的缠结。此外,长支化的聚合物具有更高的熔体强度,使得吹膜、发泡等加工方式更易进行。

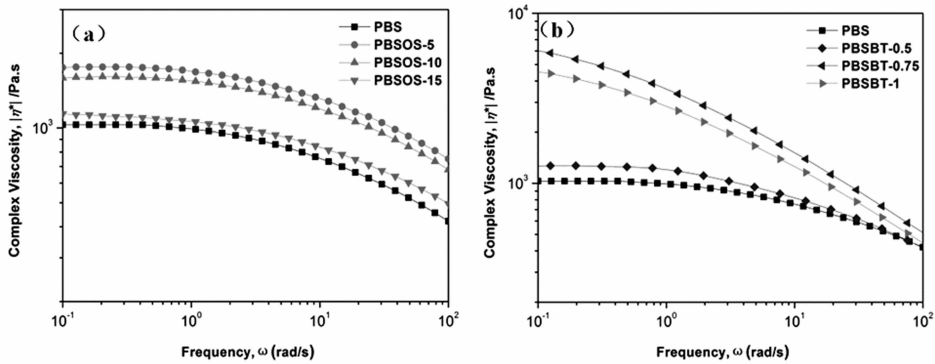


图 6 (a)短支化(PBSOS)和(b)长支化(PBSBT)聚合物的复数粘度随频率的变化

Figure 6 Dynamic complex viscosity of (a) short chain branched PBSOS and (b) long chain branched PBSBT

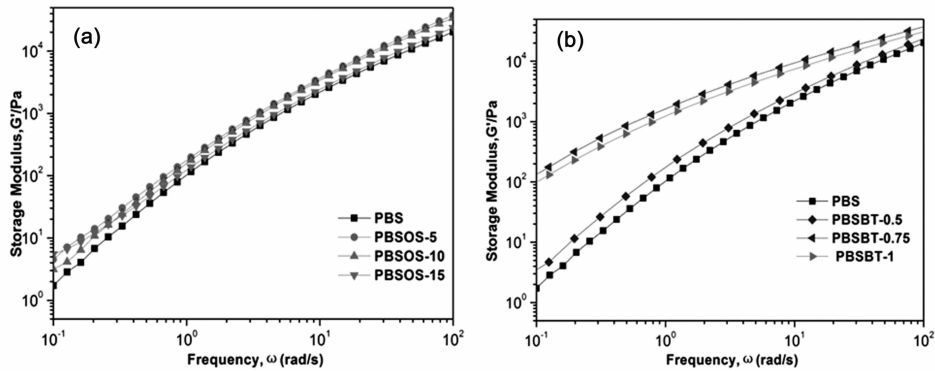


图 7 (a)短支化(PBSOS)和(b)长支化(PBSBT)聚合物的储能模量随频率的变化

Figure 7 Storage modulus of (a) short chain branched PBSOS and (b) long chain branched PBSBT

2.3 PBS 共聚物的降解性能

PBS 及其共聚物的生物降解速率与聚合物的分子结构、聚集态结构和降解条件等因素有关。共聚芳香族单体的 PBS 的降解速率与脂肪族的 PBS 共聚物有所不同。图 8 给出了 PBST 在活性淤泥中的生物

降解曲线。由图可知,对苯二甲酸的加入降低了 PBS 的生物降解性。随对苯二甲酸含量的增加,聚合物降解速率减小。图 9 显示了脂肪族无规共聚物聚(丁二酸丁二酯-*co*-己二酸丁二酯)(PBSA)的降解曲线。在 PBSA 中,随己二酸含量的增加,聚合物结晶度逐渐下降。与晶区相比,非晶区结构更为松散,更易被微生物降解。

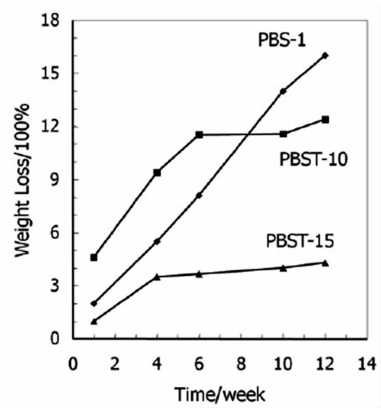


图 8 PBST 在活性淤泥中降解时的重量损失
Figure 8 Weight loss of PBST during biodegradation in activated sludge

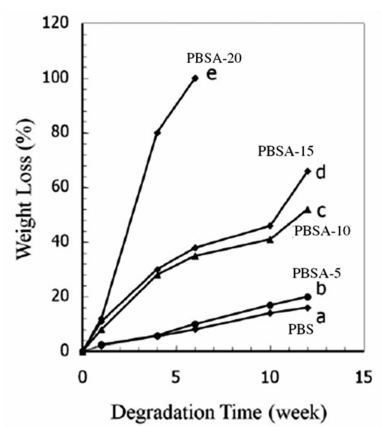


图 9 PBSA 在活性淤泥中降解过程时的重量损失
Figure 9 Weight loss of PBSA during biodegradation in activated sludge

3.3 纳米复合材料

2003 年, Ray 等^[32]用熔融插层法制备了一系列 PBS/层状蒙脱土纳米复合材料,研究其流变性能揭示了纳米复合材料结构与性能之间的关系。这种纳米复合材料物理力学性能优于常规复合材料的性能,是理想的强韧型结构。蒙脱土含量决定了纳米复合材料的微观结构,调控蒙脱土的添加量,可得到不同性能的纳米复合材料,满足了不同领域的应用需求。

本课题组分别将碳纳米管^[33](MWCNTs)和纳米凹凸棒石^[34, 35](ATP)加入 PBS 中,熔融共混制备不同含量的系列纳米复合材料,通过扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察了纳米粒子在聚合物基体中的分散情况,通过红外光谱分析了纳米粒子和聚合物基体的相互作用,揭示了纳米粒子对复合材料物理性能提升的机理。

3.3.1 复合材料的力学性能 以纯 PBSA 试样为参比,研究了不同 MWCNTs 和 ATP 含量对 PBSA 纳米复合材料力学性能的影响。以 PBSA/ATP 纳米复合材料为例,实验结果如表 3 所示。纳米复合材料的拉伸强度随 ATP 含量的增加而提高,当 ATP 含量为 5%时,拉伸强度为 35.4MPa,是纯 PBSA 的 1.2

倍,屈服强度为 36.3MPa,是纯 PBSA 的 1.3 倍。断裂伸长率随 ATP 含量的增加先增大后减小,当 ATP 含量为 1%时,复合材料的断裂伸长率为 512.5%,是纯 PBSA 断裂伸长率的 2 倍。当 ATP 含量为 7%时,材料转变为脆性断裂,断裂伸长率仅有 15.3%。

表 3 PBSA 和 PBSA/ATP 纳米复合材料的力学性能
Table 3 Mechanical properties of neat PBSA and PBSA/ATP nano-composites

ATP%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	冲击强度/(J·g ⁻¹)
0	30.2±0.4	261.7±13.5	13.5±0.4	364.9±0.02	24.9±0.8
1	32.5±1.1	515.5±18.5	14.9±0.2	398.8±0.8	32.3±0.9
3	33.5±0.7	231.7±30.2	15.3±0.1	406.3±0.5	31.6±0.6
5	35.4±1.5	230.5±25.2	16.4±0.5	428.0±0.3	30.1±0.8
7	35.2±1.2	15.3±3.5	20.1±0.2	546.8±0.6	25.5±0.4

添加纳米粒子还可增强材料的刚性,纳米复合材料的弯曲强度和弯曲模量随 ATP 含量的增多而单调增加。当 ATP 含量为 7%时,弯曲强度从纯 PBSA 的 13.5MPa 增加到 20.1MPa,弯曲模量也从 364.9MPa 增加到 546.8MPa。冲击强度是衡量材料韧性的重要指标,纤维增强是材料抗冲增韧改性的重要方式之一,其增强机理为高长径比纤维增强机理。由表 3 可知,纳米复合材料的冲击强度均高于纯 PBSA 的冲击强度,且随 ATP 含量增加先增大后减小。当 ATP 含量为 1%时,PBSA 的冲击强度为纯 PBSA 的 1.3 倍,ATP 纳米粒子起到了纤维增强和增韧的作用。

综上所述,PBSA/ATP 纳米复合材料的力学性能优于纯 PBSA 的力学性能,尤其当 ATP 含量为 1%时。这主要是由于 ATP 表面被 PBSA 基体紧密包裹,当复合材料受力时,材料的断裂面出现在 PBSA 与 ATP 的界面上,最后负载转移到了纳米 ATP 上,提高了纳米复合材料力学性能。由扫描电镜结果可知,当 ATP 含量较少时,ATP 可以单根纤维的形式均匀分散在 PBSA 基体中,提高了复合材料的力学性能。随着 ATP 含量增加,由于 ATP 自身范德华力的作用,ATP 团聚明显,使得复合材料的性能反而有所下降。

3.3.2 PBS 纳米复合材料的形貌 材料微观结构的变化,影响材料的基本特征和使用性能。采用 SEM 和 TEM 分别观察了在 PBSA 基体中 ATP 的分散情况,结果如图 10 所示。图 10(a)~(b)给出了不同 ATP 含量的 PBSA/ATP 纳米复合材料淬断面的 SEM 和 TEM 图像。由图 10(a)可知,当 ATP 含量为 1%(wt)时,ATP 可均匀分散在 PBSA 基体中,且以单根纤维的形式被 PBSA 基体紧密包裹,ATP 周围无明显界面分离现象,如图 10(b)白色箭头所示。当 ATP 含量为 3%(wt)时,ATP 还是比较均匀地分散在 PBS 基体中,但出现了少量的团聚体。TEM 图像显示,ATP 以单根纤维状均匀分散在 PBSA 基体中,未发生团聚。这主要是由于当 ATP 含量较少时,熔融混炼中的剪切力作用可使 ATP 从团聚体分散为单根纤维。与纯 ATP 相比,混炼后的 ATP 长径比降低。

3.3.3 红外光谱分析 红外光谱常用来检测聚合物基体和填料之间的相互作用^[36]。本课题组用红外光谱揭示了纳米粒子与聚合物基体之间的相互作用,结果如图 11(a)~(b)所示。由图 11(a)中 PBSA 的红外光谱可知,波数 3430cm⁻¹处的吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰,波数 2946cm⁻¹处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰,波数 1716cm⁻¹处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰,波数 1426cm⁻¹处的吸收峰为 C—H 键的面内弯曲振动峰,波数 1157cm⁻¹处的吸收峰为 C—O—C 键的伸缩振动,波数 1046cm⁻¹处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动,波数 653cm⁻¹处的吸收峰为 C—H 键的面外弯曲振动峰^[37]。由图 2.15(a)中 ATP 的红外光谱图可知,波数 3614cm⁻¹处的吸收峰为镁、铝、铁阳离子的羟基伸缩峰,波数 3584cm⁻¹处的吸收峰为羟基伸缩峰,波数 3549cm⁻¹处的吸收峰为沸石水羟基伸缩峰,波数 1652cm⁻¹处的吸收峰为沸石水的羟基振动峰。波数 984cm⁻¹处的吸收峰为 Si—O—Si 的振动吸收峰,而 516cm⁻¹和 479cm⁻¹处

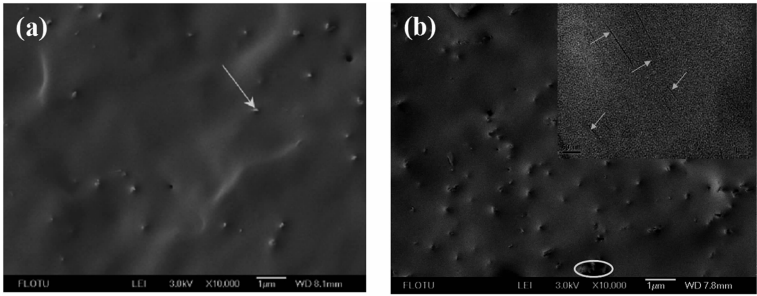


图 10 (a)PBSA-1% ATP 和(b) PBSA-3% ATP 纳米复合材料的 SEM 和 TEM 图像

Figure 10 SEM and TEM images of PBSA/ATP nanocomposites with various ATP loading: (a) 1 wt%, (b) 3 wt%

的吸收峰为 Si—O 弯曲吸收峰^[38]。由图 2. 15(a)中纳米复合材料的红外光谱图可知,只在高频区出现了 ATP 特有的 3 个羟基伸缩峰,在 984cm^{-1} 附近出现了 Si—O—Si 的振动吸收峰,其余吸收峰与 PBSA 相同。

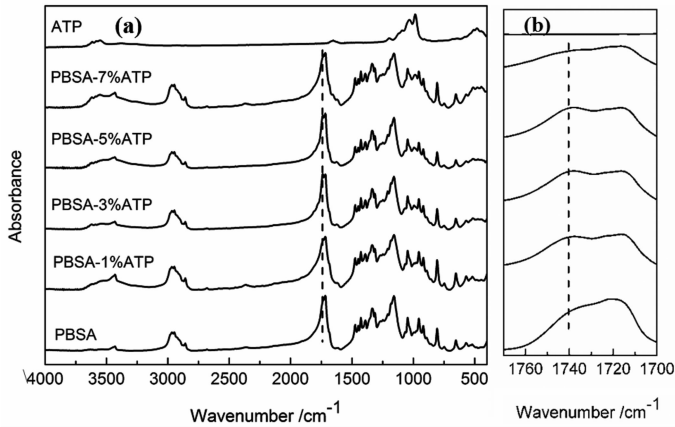


图 11 (a)PBSA 和 PBSA/ATP 纳米复合材料的红外光谱和(b)羰基局部

Figure 11 FT-IR spectra of (a)PBSA and various PBSA/ATP Nanocomposites, (b) adsorption of carbonyl groups

由图 11(b)羰基峰局部放大图,可看到 2 个明显的吸收峰分别位于波数为 1716cm^{-1} 和 1737cm^{-1} 处,其中低波数的吸收峰为结晶相的羰基吸收峰,高波数的吸收峰为无定形相的羰基吸收峰。PBSA/ATP 纳米复合材料的羰基峰形变宽,说明 ATP 与 PBSA 之间有一定的相互作用。

为了研究 ATP 与 PBSA 基体之间的相互作用,用 Lorentzian-Gaussian 方法将红外光谱去卷积,所得结果如图 12 所示。由图 12 可知,拟合曲线与实验曲线吻合较好。其中,PBSA/ATP 纳米复合材料的拟合曲线中均出现了 3 个吸收峰,在波数为 1725cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。2010 年,Yin 等^[39]指出 ATP 表面富含羟基,易与聚合物基体中的羰基作用形成氢键。 1725cm^{-1} 吸收峰的出现是由于 ATP 表面的羟基与 PBSA 基体中的羰基形成氢键,使得波数为 1737cm^{-1} 处无定形的相的羰基峰向低波数偏移的结果,与 Dong 等^[36]报道的结论类似。而形成氢键最有利的证据就是吸收峰向低波数偏移。

通过以上分析可以看出,纳米粒子和聚合物基体之间存在较强的氢键作用,使得当纳米粒子含量较少时,可均匀分散在聚合物基体中,从而提高了纳米复合材料的力学性能。

4 PBS 及其共聚物的结晶行为

在前文中,共聚单体均无法排入 PBS 的晶胞,导致无规共聚物的熔点以及结晶度发生下降,在这种情况下,共聚单体符合 Flory^[40,41] 与 Baur^[42] 提出的单体排出模型。另外,Inoue^[43]、Helfand-

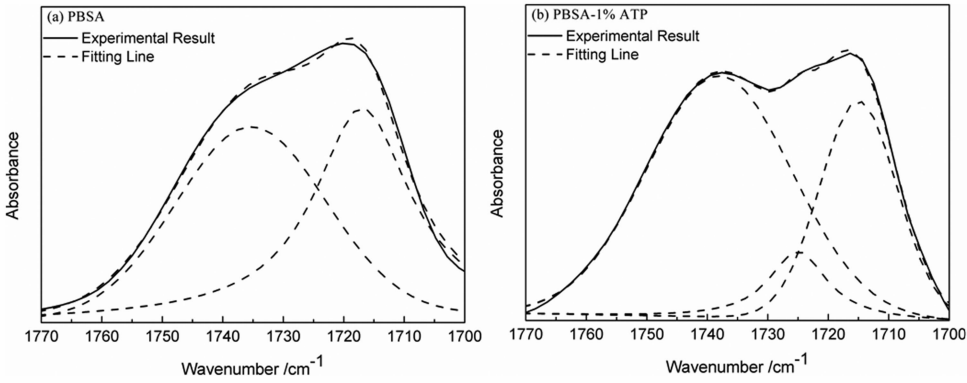


图 12 (a)PBS 和(b) PBS-1%ATP 纳米复合材料的去卷积结果图

Figure 12 Peak fitting of carboxyl groups of (a)PBSA and (b) PBSA-1%ATP nanocomposites

Lauritzen^[44]、Sanchez-Eby 等^[45]也提出了共聚单体排入模型。因此,我们十分好奇是否存在着某种共聚单体以非缺陷的形式排入 PBS 晶胞中。这种不同共聚单体能够存在于同种晶胞结构中的现象又被称为单体单元层次上的类质同晶^[46,47]。形成严格类质同晶体系的单体必须具有结构上的相近性以及构象上的匹配性^[48]。富马酸与丁二酸的分子结构近似,区别仅为前者带有一个反式的双键,并且 PBS 的 α 晶型的晶区中丁二酯单元也是采取反式构象的。另外,我们注意到 Nikolic 等合成了富马酸单体量低于 20% 的聚丁二酸丁二酯-共-富马酸丁二酯(PBSF)共聚物,其结晶度并不随共聚单体含量的变化而发生变化^[49],因此推测如果将富马酸共聚入 PBS 中,能够形成单体单元层次上的类质同晶。为了检验这一猜想,我们合成了更宽组成范围的 PBSF 无规共聚物,WAXD 谱图证明了 PBSF 共聚物在全组分下晶体结构相似,并且不同共聚物晶胞参数相差小于 4%,如图 13 所示^[50]。根据 PBS 共聚物的熔点随着富马酸单体单元含量呈线性上升及熔融焓近似不变的特征(见图 14),可以确定富马酸酯单元能够排入 PBS 晶胞中形成共晶,即 PBSF 共聚体系是严格的类质同晶体系。

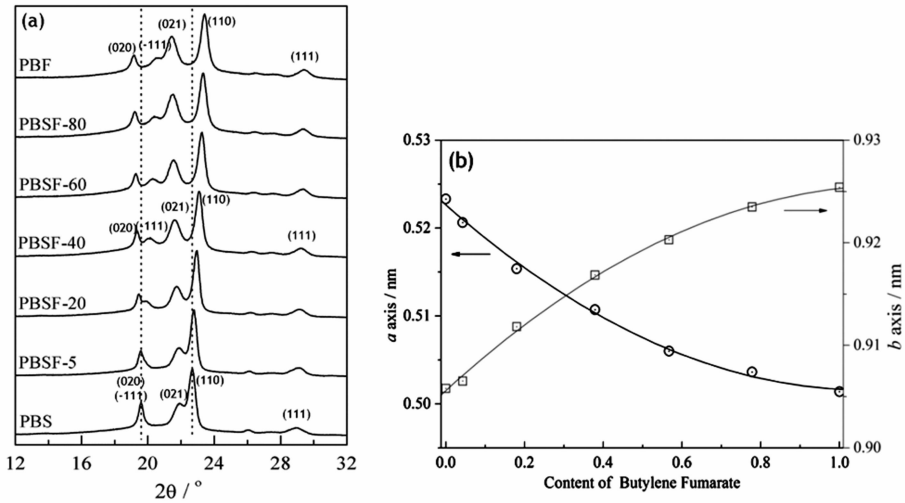


图 13 (a) PBS、PBF、PBSF 在 70℃等温结晶后的 WAXD 谱图,PBSF 后的数字代表着富马酸在共聚物中的摩尔比;
(b) 晶胞参数随着富马酸含量的变化。

Figure 13 (a) WAXD diffractograms of poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene fumarate) (PBF) and their random copolymers poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) (PBSF) isothermally crystallized at 70℃.

The number after PBSF indicates the molar ratio of butylene fumarate;
(b) Variation of the unit cell parameters of crystal lattice with composition.

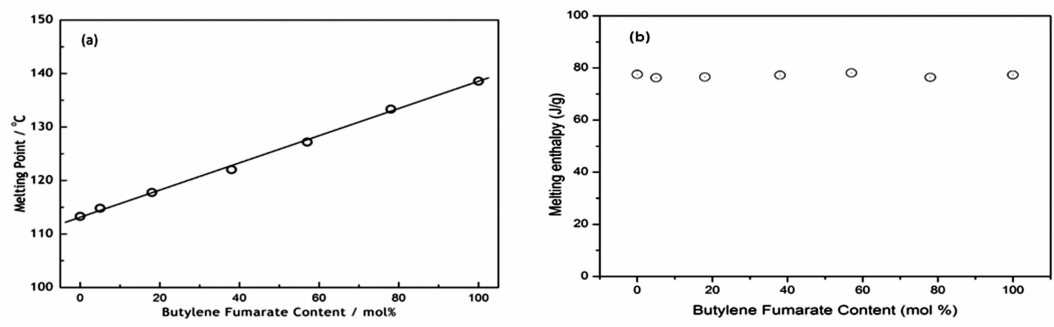


图 14 PBSF 共聚物中不同含量富马酸含量对于共聚物的熔点(a)以及熔融焓(b)的影响

Figure 14 Melting point (a) and melting enthalpy (b) of poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) random copolymers

如图 14(a)所示,随着富马酸酯单元含量的上升,共聚物的熔融温度有着显著的提高。图 15 中共聚物半结晶时间的倒数对应不同结晶温度的曲线也可证明富马酸酯单体的引入能够提高 PBS 的结晶速率。我们推测这是因为富马酸的反式构型与在晶区中的最优构象一致,故富马酸丁二酯单元在结晶过程中相对于丁二酸丁二酯单元构象熵变下降,导致结晶能垒下降,结晶速率提高。为了验证构象(构型)匹配是导致 PBSF 结晶速率提高的原因,将 PBS 与带有顺式双键的马来酸进行共聚。由于顺式构型与结晶结构中最优的反式构象不匹配,聚丁二酸丁二酯-共-马来酸丁二酯(PBSM 20)相对于 PBSF 20 的结晶温度下降了近 30℃(见图 16),而且结晶度有显著下降,这意味着马来酸酯单元被排出了 PBS 的晶区。这一结果验证了我们的推测,表明单体单元的构象(构型)匹配对于构建类质同晶有着决定性的作用。采用红外光谱对聚合物分子链上 C=O 与 CH₂ 之间的氢键作用进行研究,发现随着富马酸含量的升高,PBS 共聚物羰基吸收峰由 PBS 的 1716cm⁻¹降低至 PBF 的 1706cm⁻¹,如图 17 所示。这说明了在共聚物中氢键相互作用更强,这种更强的相互作用会使晶体更稳定,晶胞堆积更紧密,熔点更高。

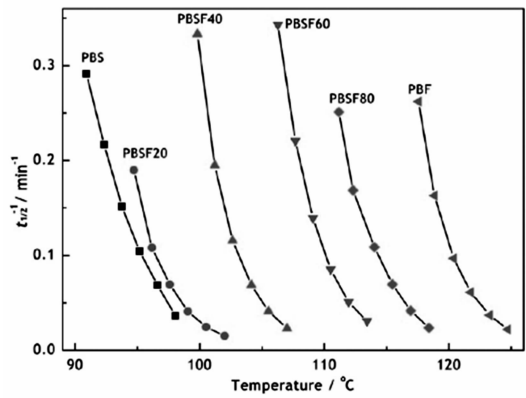


图 15 PBS、PBF、PBSF 在不同温度等温结晶时的结晶速率

Figure 15 Crystallization rate (reciprocal of crystallization half time) of poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene fumarate) (PBF) and their random copolymers poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) (PBSF) isothermally crystallized at various temperatures

基于类质同晶的晶胞匹配特征, PBSF 或 PBF 能够作为 PBS 的成核剂,其成核机理为外延成核,如图 18(b)所示。含量为 1%(wt)的 PBF 就能将 PBS 的结晶温度从 76℃提高到 93℃,并且在 100℃下的半结晶时间也缩短为原来的 1/30。图 19 中的 PBS 在 104℃时等温结晶的球晶尺寸随着 PBF 的加入由毫米级别降低至了微米级别。这说明了 PBF 具有十分优异的异相成核能力,能够极大地提高 PBS 的成核密度。在该温度下计算出的 Avrami 指数约为 3,表明了该温度下,共混物中 PBS 的结晶模式是异相成核,三维生长^[23]。与无机成核剂相比,PBF 有着更高效、价格便宜、易分散均匀等特点。

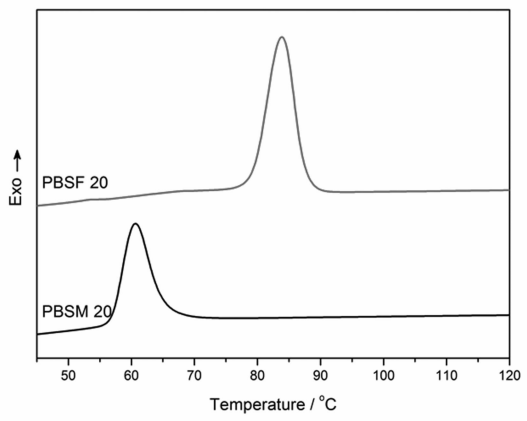


图 16 PBSF20 以及 PBMS20 的降温结晶曲线,降温速率为 10 °C/min

Figure 16 The non-isothermal cooling crystallization curve at a cooling rate of 10 °C/min

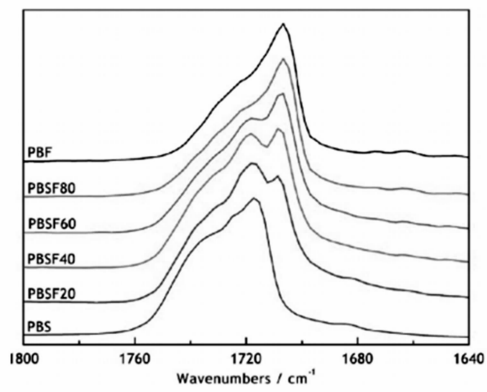


图 17 PBS、PBF 和 PBSF 在 25 °C 下的 FTIR 谱图

Figure 17 FTIR spectrum of PBS, PBF and PBSF at 25 °C

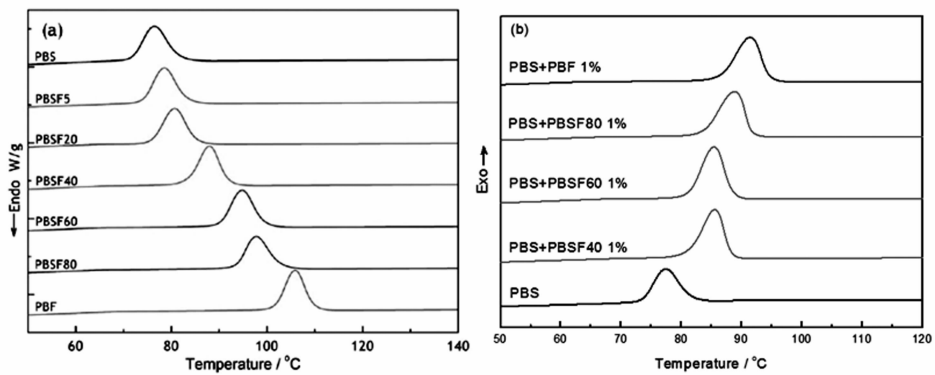


图 18 (a)纯 PBSF 共聚物;(b) PBS+PBSF 1% 共混物的降温结晶曲线,降温速率为 10 °C/min。

Figure 18 Non-isothermal cooling crystallization curve of (a) pure PBSF copolymer and (b) blend sample of PBS+PBSF 1% at a cooling rate of 10 °C/min

通常,成核剂能够提高聚合物的主成核速率,但不改变其二次成核速率,即不改变球晶的径向生长速率^[51]。十分有趣的是,在 PBF 作为成核剂时还能促进 PBS 的二次成核,提高其球晶径向生长速率。其原因很可能是由于一部分的 PBF 未能够参与到主成核的过程中,而是参与了二次核的形成并导致了球晶径向生长速率的提高,如图 20 所示。

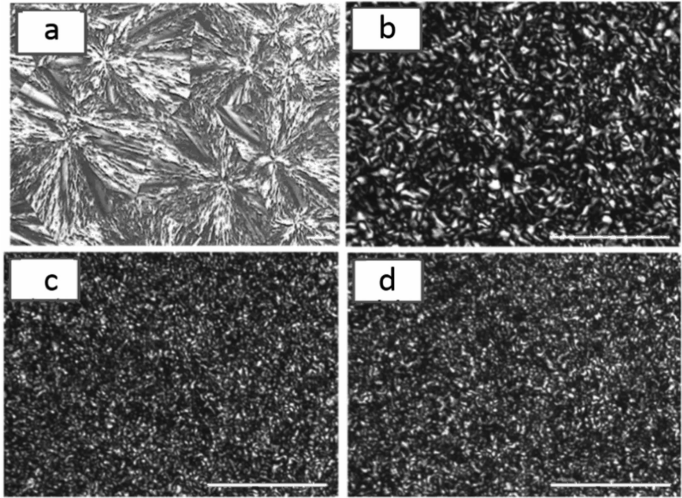


图 19 PBS、PBS+0.1% (wt) PBF、PBS+1% (wt) PBF、PBS+2% (wt) PBF 在 104℃ 下的等温结晶球晶形貌图。
图中标尺长度为 100μm。

Figure 19 Spherulitic morphology of (a) PBS, (b) PBS+0.1% (wt) PBF, (c) PBS+1% (wt) PBF, and (d) PBS+2% (wt) PBF, at 100℃. The inserted scale bar in each image is 100μm.

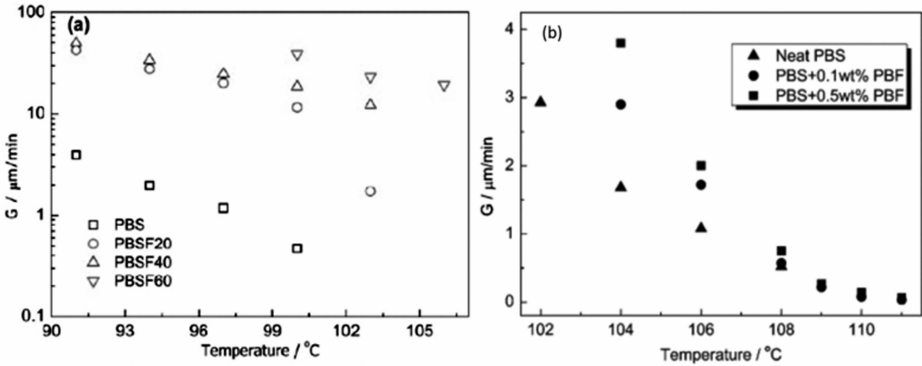


图 20 (a) PBS 以及 PBSF 在不同温度下等温结晶的球晶径向生长速率；
(b) PBS 以及 PBS/PBF 共混物在高温下等温结晶时球晶的径向生长速率
Figure 20 (a) Radial growth rate of spherulites of PBS and PBSF and
(b) PBS/PBF blend isothermally crystallized at various temperatures

总而言之，我们通过分子结构设计制备出了一系列 PBSF 无规共聚物，该共聚物属于严格的类质同晶体系，由于富马酸的天然反式构型导致了共聚物的结晶能力提高。借助类质同晶体系的晶胞匹配特性，成功开发出了一种用于 PBS 的高效大分子型成核剂。这种大分子型成核剂不仅能够提高 PBS 的主成核速率，还能够提高二次成核速率。

对羟基功能化的六方氮化硼纳米片层(OH-BNNSs)^[52]和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[33]作为无机成核剂的成核效果进行了研究，其与 PBF 大分子成核剂的效果比较如图 21 所示。可以看出，PBF 与 OH-BNNSs 有着类似的成核效果，在加入含量仅为 0.1% (wt) 时就提高 PBS 的结晶温度达 14℃ 之多，其效果均强于多壁碳纳米管，并且三种成核剂均有一个结晶温度提升趋于饱和的含量。我们认为，三种成核剂对 PBS 结晶温度的提升原因在于降低了 PBS 的成核能垒。相比之下 OH-BNNSs 的比表面积更大，而且表面的羟基提高了其在 PBS 基体中的分散性，所以 OH-BNNSs 比 MWCNTs 有着更好的成核效果。但是和 PBF 相比，MWCNTs 与 OH-BNNSs 均没有严格的晶胞匹配特征，而且结构上的差异使其无法影响到 PBS 的二次成核，所以它们作为成核剂的效果不如 PBF，PBF 体现了更优秀的异相成核能力。

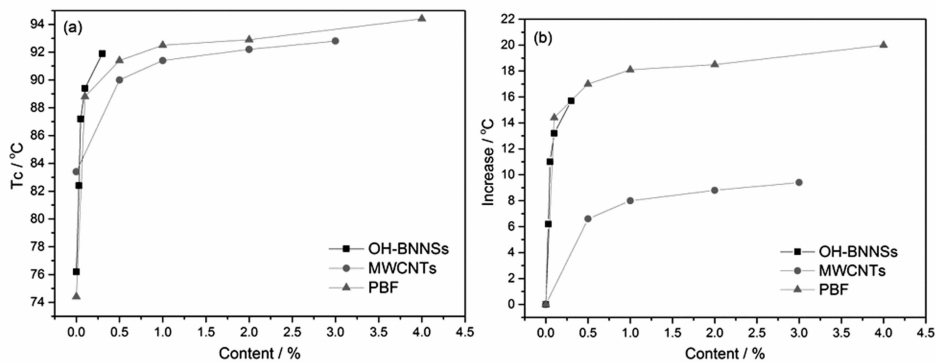


图 21 添加不同含量的不同种成核剂对 PBS 的降温结晶温度及其增量的影响^[23,52,33]

Figure 21 (a) Crystallization temperature during cooling and (b) incremental of crystallization temperature of PBS blend samples after adding different content of nucleating agents

5 PBS 的产业化进展

本课题组从 1999 年开始研究 PBS 类生物降解塑料的合成、结晶和降解性能,PBS 项目先后受到了国家自然科学基金委和国家科技部支持。开发出了具有自主知识产权的催化剂、聚合工艺,通过直接缩聚合成出了重均分子量达到 20 万的 PBS 树脂。基于充分的基础研究和系统的工艺试验,将本研究成果与企业合作,进行 PBS 的产业化生产和应用。2007 年,清华大学与安徽安庆和兴化工有限公司合作,建成了 3000 吨/年的 PBS 生产装置,并于 2010 年建成 10000 吨/年的 PBS 生产线,用于薄膜级 PBS 生产。2012 年,课题组与新疆蓝山屯河聚酯有限公司合作,建成了年产 5000 吨的薄膜级 PBS、PBAT 间歇法生产装置,并已应用于一次性餐具、超市购物袋和可生物降解地膜等领域(见图 22)。



图 22 PBS 生产线及其产品和应用

(A) 年产万吨 PBS 的连续法生产线;(B) PBS 薄膜产品;(C)刚铺的农田用可降解地膜;(D)出苗后的可降解地膜
Figure 22 (a) Continuous production line of PBS with ten thousand tons annually, (b) film products of PBS, (c) just installed biodegradable mulch film, (d) biodegradable mulch film after plant growing

目前,本课题组正和山东蓝典生物科技股份有限公司等单位合作,兴建年产万吨级生物基 PBS 的生产线,用该公司生产的生物法丁二酸合成 PBS。这一方案,可以同时达到二氧化碳减排和可降解生物材

料制造的目标。而且采用生物发酵工艺生产的原料,还可大幅降低原料丁二酸的成本,以进一步降低 PBS 的成本,推动其大规模应用。

致谢 感谢国家自然科学基金和科技部 863 项目的资助。本研究组研究生叶海木、徐永祥、丁慧鸽、孙元碧、高兵、唐硕和博士后王国利、段久芳等在 PBS 研究方面做了许多工作,高阳、戴泽辉、邬舒怡对本文的写作也有所帮助,在此一并表示感谢。

参考文献:

[1] Xu J, Guo B H. Microbial succinic acid, its polymer poly(butylene succinate), and applications. In: Chen, G. Q. (Ed.),Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications (Ed. Chen, G. Q.),Microbiology Monographs, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2010, pp. 347~388.

[2] Chen C H, Peng J S, Chen M, Lu H Y, Tsai C J, Yang C S. Colloid Polym Sci, 2010, 288; 731~738.

[3] Fujimaki T. Polym Degrad Stab, 1998, 59; 209~214.

[4] Xu J, Guo B H. Biotechnol J, 2010, 5; 1149~1163.

[5] 郭宝华, 丁慧鸽, 徐晓琳, 徐军, 孙元碧. 高等学校化学学报, 2003, 24; 2312~2316.

[6] 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.

[7] Xu Y X, Xu J, Liu D H, Guo B H, Xie X M. J Appl Polym Sci, 2008, 109; 1881~1889.

[8] Zheng L C, Wang Z D, Wu S H, Li C C, Zhang D, Xiao Y N. Ind Eng Chem Res, 2013, 52; 6147~6155.

[9] Zheng L C, Wang Z D, Li C C, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H, Zhu W X. Polymer, 2013, 54; 631~638.

[10] Zheng L C, Wang Z D, Li C C, Zhang D, Xiao Y N. Ind Eng Chem Res, 2012, 51; 14107~14114.

[11] Zheng L C, Li C C, Wang Z D, Wang J, Xiao Y N, Zhang D, Guan G H. Ind Eng Chem Res, 2012, 51; 7264~7272.

[12] Wu S H, Zheng L C, Li C C, Huo S D, Xiao Y N, Guan G H, Zhu W X. Polym Chem, 2015, 6; 1495~1501.

[13] Kuang X, Liu G M, Zheng L C, Li C C, Wang D. Polymer, 2015, 65; 202~209.

[14] Wang H Y, Xu M, Wu Z W, Zhang W, Ji J H, Chu P K. ACS Appl Mater Inter, 2012, 4; 4380~4386.

[15] Wang H Y, Ji J H, Zhang W, Wang W, Zhang Y H, Wu Z W, Chu P K. Acta Biomater, 2010, 6, 154~159.

[16] Hao Q H, Yang, J, Li Q B, Li Y, Jia L, Fang Q, Cao A M. Biomacromolecules, 2005, 6; 3474~3480.

[17] Yang J, Hao Q H, Liu X Y, Ba C Y, Cao A M. Biomacromolecules, 2004, 5; 209~218.

[18] Zhang S P, Yang J, Liu X Y, Chang J H, Cao A M. Biomacromolecules, 2003, 4; 437~445.

[19] Jia L, Yin L Z, Li Y, Li Q B, Yang J, Yu J Y, Shi T, Fang Q, Cao A M. Macromol Biosci, 2005, 5; 526~538.

[20] Liu J, Ye H M, Xu J, Guo B H. Polymer, 2011, 52; 4619~4630.

[21] 孙元碧, 徐军, 徐永祥, 郭宝华. 高分子学报, 2006, 6; 745~749.

[22] Ye H M, Wang R D, Liu, J, Xu J, Guo B H. Macromolecules, 2012, 45; 5667~5675.

[23] Ye H M, Tang Y R, Xu J, Guo B H. Ind Eng Chem Res, 2013, 52; 10682~10689.

[24] 徐永祥, 徐军, 孙元碧, 刘德华, 郭宝华, 谢续明. 高分子学报, 2006, 8, 1000~1006.

[25] Xu Y X, Xu J, Guo B H, Xie X M. J Polym Sci Pol Phys, 2007, 45; 420~428.

[26] Ye H M, Tang Y R, Song Y Y, Xu J, Guo B H, Zhou Q. Polymer, 2014, 55; 5811~5820.

[27] Wang G L, Gao B, Ye H M, Xu J, Guo B H. J Appl Polym Sci, 2010, 117; 2538~2544.

[28] 郭宝华, 丁慧鸽, 徐晓琳, 徐军, 孙元碧. 高等学校化学学报, 2003, 24; 2312~2316.

[29] Wang G L, Guo B H, Li R. J Appl Polym Sci, 2012, 124; 1271~1280.

[30] Papageorgiou G Z, Bikiaris D N. Biomacromolecules, 2007, 8; 2437~2449.

[31] Bikiaris D N, Papageorgiou G Z, Achilias D S. Polym Degrad Stab, 2006, 91; 31~43.

[32] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Macromolecules, 2003, 36; 2355~2367.

[33] Wang G L, Guo B H, Xu, J, Li R. J Appl Polym Sci, 2011, 121; 59~67.

[34] Qi Z G, Ye H M, Xu J, Chen J N, Guo B H. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp. 2013, 421; 109~117.

[35] Qi Z G, Ye H M, Xu J, Peng J, Chen J N, Guo B H. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp. 2013, 436; 26~33.

[36] Dong T, He Y, Shin K, Inoue Y. Macromol Biosci, 2004, 4; 1084~1091.

[37] Uesaka T, Nakane K, Maeda S, Ogiwara T, Ogata N. Polymer, 2000, 41; 8449~8454.

[38] Frost RL, Cash GA, Klopprogge JT. Vib Spectrosc, 1998, 16; 173~184.

[39] Yin H, Chen H J, Chen, D J. Polym Eng Sci, 2010, 50; 312~319.

[40] Flory PJ. J Chem Phys, 1949, 17; 223~226.

- [41] Flory PJ. Trans Faraday Soc, 1955, 51: 848~857.
- [42] Baur H. Makromol Chem, 1966, 98: 297~301.
- [43] Kamiya N, Sakurai M, Inoue Y, Chujo R. Macromolecules, 1991, 24: 3888~3892.
- [44] Helfand E, Lauritzen Jr JJ. Macromolecules, 1973, 6: 631~638.
- [45] Sanchez IC, Eby RK. Macromolecules, 1975, 8: 638~641.
- [46] Natta G. Makromol Chem, 1960, 35:94~131.
- [47] Natta G, Corradini P, Sianesi D, Morero D. J Polym Sci, 1961, 51: 527~539.
- [48] Allegra G, Bassi IW. Adv Polym Sci. 1969, 6: 549~574.
- [49] Nikolic MS, Poleti D, Djonlagic J. Eur Polym J, 2003, 39: 2183~2192.
- [50] Ye H M, Wang R D, Liu J, Xu J, Guo B H. Macromolecules, 2012, 45: 5667~5675.
- [51] Pan P J, Liang Z C, Cao A M, Inoue Y. ACS Appl Mater Inter, 2009, 1: 402~411.
- [52] Tang Y R, Lin D W, Gao Y, Xu J, Guo B H. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 4689~4696.

Biodegradable Plastics Poly(butylene succinate) and its Copolymers: from Fundamental Research to Industrialization

TANG Yi-ren, QI Zhi-guo, ZHANG Yang, LIU Dan, XU Jun, GUO Bao-hua*

(*Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Poly(butylene succinate) (PBS) and its copolymers, a type of completely biodegradable materials with good comprehensive properties and outstanding processability, have been industrialized and found wide applications. In this article, the progress of synthesis, modification, characterization of structure and properties as well as industrialization in our lab is summarized. We have synthesized PBS with high molecular weight via melt poly-condensation using specially designed catalyst. The crystallization behavior, physical and mechanical properties, and biodegradation rate are tuned via molecular design, such as random copolymerization and chain branching. Based on the concept of configuration (conformation) match, we designed poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) showing isomorphism in the whole composition range. Poly(butylene fumarate) was found to be a highly efficient polymeric nucleating agent for PBS. In addition, blending and nanocomposites can considerably improve the mechanical properties of PBS via controlling the phase structure and polymer matrix/nano-filler interaction. Based on the fundamental research, we collaborated with companies to build facilities capable of producing PBS and its copolymers in a scale of 10000 tons annually. The resins have been used for extrusion, injection molding, thermoforming and film blowing. The products have found applications as supermarket bags and biodegradable mulch films, etc.

Key words: Poly(butylene succinate); Completely biodegradable materials; Copolymerization; Crystallization; Industrialization