

浅析可降解聚酯 PBAT 的合成工艺及其性能表征

何欣语 (开滦唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063100)

摘要: 随着材料合成技术的不断发展, 各种新材料层出不穷, 为了尽可能避免对自然环境造成污染, 这就对材料提出了可降解的要求。PBAT 作为一种能够进行生物降解的塑料产品, 其环境友好性推动了其在多个领域进行广泛的应用。本文对 PBAT 的合成工艺进行了一定的论述, 在此基础上, 结合 PBAT 的合成特点, 进一步分析了不同合成工艺条件对 PBAT 性能的影响, 有助于促进 PBAT 合成工艺水平的不断提高, 对于从事相关工作的技术人员具有一定的借鉴意义。

关键词: 可降解; PBAT; 合成工艺

1 前言

随着社会经济的不断发展, 人们对于环境保护的关注度日益提高, 为了确保人类社会与自然环境的协调发展, 这就需要注意环境保护工作。塑料具有非常优良的性能, 被广泛的应用于各个领域, 但是传统塑料的不可降解性, 会对自然环境造成非常严重的污染, 并且还会对人们的身体健康带来威胁。因此, 为了确保人们工作和生活的顺利进行, 可降解塑料应运而生。

脂肪族聚酯作为一种常见的可生物降解材料, 通过各种不同的化学合成方式能够制备具有不同结构和性能的可降解聚酯。聚合物主链上具有在一定生物条件下能够断裂的基团, 这是其能够被生物降解的基础。在脂肪族聚酯上的不稳定酯键在水中极易发生水解, 其在自然环境中也就能被生物降解。

PBAT 作为一种性能优良的生物可降解聚酯, 其具有良好的热稳定性和力学性能, 并且还具有脂肪族聚酯的良好拉伸性和延展性, 在自然条件下能够被降解成水和二氧化碳。

随全球环保力度不断加大, 严格的“限塑令”政策的不断出台, PBAT 产品市场发展空间广阔, 行业集中度较高, 产业化前景好。但相较于传统的塑料制品而言, PBAT 的价格昂贵, 这也对促进生产工艺发展, 降低生产成本提出了更高的要求。

2 PBAT 合成试验

PBAT 全名为聚乙二酸 / 对苯二甲酸丁二醇酯, 是一种重要的可生物降解脂肪 - 芳香族共聚酯, 其同时具有 PBA (聚乙二酸丁二醇酯) 和 PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯) 的特性。根据所采用合成原料的不同, 可以将 PBAT 的合成方法划分为酯交换和直接酯化两种不同的类型, 其中, 前者一般采用对苯二甲酸二甲酯作为合成原料, 后者则采用对苯二甲酸作为合成原料。酯交换法的生产工艺设备较为简单, 并且还能对产品黏度进行有效的调整控制, 但是其整个生产工艺流程非常长, 并且还会伴随产生甲醇和四氢呋喃等一些类的副产物, 这就对产品纯度造成不利影响, 增加分离回收的难度, 还会对环境造成污染。直接酯化法的整个生产工艺流程相对较短, 并且生产效率较高, 伴随产生的副产物主要为

水和四氢呋喃, 其分离回收简便, 但是该反应对反应条件和设备要求非常高, 而且体系的酸性环境为副产物的生成创造了有利条件。但是随着科学技术的不断发展, 高纯度 PTA 的生产工艺得到了广泛的推广应用, 这就为直接酯化法创造了有利条件, 已经成为合成 PBAT 的主要方法。

2.1 原料

工业级 PTA (对苯二甲酸)、工业级 BDO (丁二醇)、工业级 AA (己二酸)、分析纯钛酸正四丁酯、化学纯硫酸类稳定剂 P₁、P₂、P₃。

2.2 仪器设备

美国 Viscotek 生产的 Y501 型相对黏度仪、美国 Hunter Lab 生产的 Ultrascan VI 型色差仪、美国 Perkin-Elmer 生产的 DSC-7 型差式扫描量热仪、英国 Agilent 生产的 7890B 型气相色谱仪、英国 Agilent 生产的 5977A 型质谱仪、英国 Agilent 生产的 PL-GPC50 型渗透色谱分析仪、瑞士万通生产的 905 型全自动电位滴定仪。

2.3 PBAT 的制备

为了对 PBAT 的性能进行对比分析, 本文采用了 3 种不同的酯化方式进行 PBAT 的合成, 主要有: 共酯化、分酯化以及串联酯化, 其合成如下所示。

2.3.1 共酯化

在进行共酯化的合成过程中, BDO 与 (AA+PTA) 的摩尔比为 2:1, AA 与 PTA 的摩尔比为 55:45, 在催化剂、常压以及 160~220℃ 的压力和温度条件下发生酯化发生, 反应生成物再加入催化剂, 将反应温度提高至 240~255℃ 的范围内, 并且在整个反应过程中还要将压力控制在 50Pa 以下, 整个反应时间控制在 80~150min 内, 完成反应后对产物进行切粒处理。

2.3.2 分酯化

将 BDO 分别与 AA 和 PTA 在催化剂的作用下进行酯化反应, 其中, BDO 与 AA 反应的压力和温度条件分别为: 常压和 140~180℃, BDO 与 PTA 反应的压力和温度条件分别为: 常压和 194~220℃。反应完成后, 将两种产物加入催化剂进行缩聚反应, 反应的压力和温度条件分别为: < 50Pa 和 240~255℃, 整个缩聚反应时间控制在 80~150min 的范围内, 最后对产物进行切粒处理。

2.3.3 串联酯化

将 BDO 与 PTA 在催化剂的作用下进行酯化反应, 反应的压力和温度条件分别为: 常压和 194~220℃, 再将产物与 BDO 和 AA 在催化剂的作用下进行酯化反应, 反应的压力和温度条件分别为: 常压和 190~220℃, 再加入催化剂进行缩聚反应, 反应的压力和温度条件分别为: < 50Pa 和 240~255℃, 整个缩聚反应时间控制在 80~150min 的范围内, 最后对产物进行切粒处理。

2.4 分析表征

严格按照国标 GB/T 14190-2018 纤维级聚酯切片测试方法中的规定, 对 PBAT 进行聚酯特性黏度和色值检测。

热性能分析: 采用差式扫描量热仪进行性能分析, 为了确保检测安全, 整个检测需要在氮气的氛围中进行, 避免空气进入而造成安全事故。首先, 按照 10℃/min 的升温速率将温度提高至 190℃, 并维持 5min; 其次, 再按照 400℃/min 的降温速率将温度降低至 25℃, 并维持 5min; 再次, 按照 10℃/min 的升温速率将温度提高至 190℃, 并维持 5min; 最后, 按照 10℃/min 的降温速率将温度降低至 100℃。

气相色谱分析: 采用气相色谱仪进行分析实验, 采用甲醇作为溶剂, 利用 FID 氢火焰离子检测器和 EC-WAX 柱子, 分析过程中的温度设定为 25℃, 湿度为 60%。

GC-MS 气相色谱-质谱联用分析: 采用气相色谱仪进行分析实验, 利用 FID 氢火焰离子检测器和 EC-WAX 柱子, 分析过程中的温度设定为 25℃, 湿度为 60%。

凝胶渗透色谱分析: 采用凝胶色谱仪进行分析, 流动相氯仿和紫外检测器。

酯化率分析: 对 PBAT 样品进行准确的称量, 将 N,N-二甲基甲酰胺加热至 220℃ 进行回流, 确保酯化物能够完全溶解, 在相同的反应条件下制备相应的空白样品。采用氢氧化钾乙醇标准溶液分别对样品和空白进行滴定处理, 分别记录滴定终点所消耗的标准溶液体积, 再根据两者所消耗的标准溶液体积差值进一步计算出酸值 AN。准确称量出适量的 PBAT 样品, 并将其置于氢氧化钾——正丙醇溶液中进行加热处理, 将溶液温度缓慢的升高至 98℃, 确保酯化物已经完全皂化, 按照相同的反应条件制备空白样品。采用硫酸标准滴定溶液分别对样

品和空白进行滴定处理, 分别记录滴定终点所消耗的标准溶液体积, 再根据两者所消耗的标准溶液体积差值进一步计算出皂化值 SN。其值化率的计算公式如下所示:

$$w = (SN - AN) / SN * 100$$

其中:

w- 值化率;
SN- 皂化值;
AN- 酸值。

3 PBAT 的性能分析

3.1 酯化工艺

3.1.1 酯化方式

由于酯化体系中采用了两种不同形式的二元酸 AA 和 PTA, 这两种酸性质的不同必然会导致酯化反应温度的差异, 其中 AA 与 BDO 进行酯化反应的温度较低, 为了确保酯化反应的顺利进行, 这就需要结合 PBAT 的合成特点进行分酯化和串联酯化处理, 相应的需配备两个不同的酯化釜, 相较于前两种合成方式, 共酯化的工艺操作相对简便, 只需要对设备进行微小的改动就能进行合成。这 3 种合成方式对 PBAT 产品性能的影响如下表所示。

由表 1 能够看出, 采用不同的酯化方式, 其酯化反应的程度均较高, 并且之间的差距也较小, 其产物的熔点基本保持一致。由组成分析来看, 产品中的 AA 和 PTA 组成结构基本相同。采用不同酯化方式所需要的反应时间存在一定的差异性, 其中反应时间最长的为串联酯化; 在进行分酯化反应的过程中, 由于两组酯化反应同时进行, 能够大大减少两组酯化所需要的反应时间, 其所消耗的时间与共酯化相当, 但是不同的是酯化釜温度能够结合反应的需求进行有针对性的调节, 这就为各自反应的顺利进行创造了有利条件。针对其中的小釜试验, 采用共酯化方式所生成的产品性能能够满足工作要求, 并且整个操作也较为便捷。

3.1.2 酯化时间

为了确保缩聚反应的顺利进行, 这就对酯化物的酯化率提出了一定的要求, 只有在适宜的酯化率条件下, 缩聚反应才能正常进行。随着酯化反应时间的不断延长, 产物的酯化率呈现出逐渐升高的趋势, 尤其是当酯化时间达到了 165min 时, 其酯化率已经达到了 95.65%, 而合成 PBAT 产品的特性黏度达到最高的 1.347dL/g;

表 1 不同酯化方式下合成工艺及产品性能对比表

| 酯化方式 | 酯化温度 /℃ | 酯化时间 /min | 酯化物酯化率 /% | T _m /℃ | AA:PTA (实测值) |
|-------------|---------|-----------|-----------|-------------------|--------------|
| 共酯化 | 160~220 | 185 | 98.94 | 115.50 | 51.6:48.4 |
| 分酯化 PTA+BDO | 194~220 | 180 | 98.81 | 115.63 | 51.4:48.6 |
| 分酯化 AA+BDO | 140~180 | 160 | 97.27 | | |
| 串联酯化 | 190~220 | 180+120 | 98.20 | 115.25 | 52.5:47.5 |

当酯化时间继续增加至 185min 时, 其酯化率将升高到 98.94%, 其产品的特性黏度基本保持不变, 而缩聚时间能够减少 20min, 有助于提高反应效率; 随着酯化时间继续增加, 酯化率基本保持不变, 但是产品的特性黏度反而呈现出下降的趋势。当反应过程中的酯化率达到一定的程度后, 体系中的羧基官能团相对较少, 在发生缩聚反应时, 对苯二甲酸丁二醇酯和己二酸丁二醇酯发生酯交换, 相应的一定数量羧基官能团能够促进体系酯化反应的进行, 相较于前者的酯交换更快, 因此, 过高的酯化率会对缩聚反应造成一定的不利影响, 这就需要对其予以充分的重视, 将酯化时间控制在 165~185min 的范围内。

3.2 缩聚工艺

由于 PBAT 的热稳定性能较差, 这就需要对酯化反应过程中的温度进行科学合理的控制, 相应的缩聚工艺窗比较窄。为了确保产品具有较好的色相, 这就需要对缩聚过程中的反应温度进行系统全面的分析, 采用了共酯化的酯化方式, 酯化时间控制为 185min。

由产品的色相能够看出, 随着反应温度的逐渐提高, 其色相也相应的变好, 尤其是在 248~250℃ 的反应温度范围内, 所生成的产品色相最好。当继续提高反应温度, 产品色相呈现出逐渐变差的趋势, 这主要是因为过高的反应温度, 副反应就会占主导地位, 并且聚酯还会发生一定程度的热降解, 这就对产品色相造成不利影响。因此, 为了确保缩聚反应产品具有较好的色相, 这就需要将反应温度控制在 248~250℃ 的范围内, 并且缩聚时间不宜过长, 控制在 100min 为宜。

3.3 稳定剂

3.3.1 稳定剂种类

由于在进行高温聚合的过程中, 乙二酸受到温度的影响极易发生一系列的副反应, 这就会导致产品的色相变差。为了对产品色相进行有效的改善提升, 本文选取了几种常用的磷系稳定剂, 进而对聚合体系进行进一步的优化, 采用了共酯化的酯化方式, 酯化时间设定为 185min, 缩聚温度控制为 248~250℃, 缩聚时间设定为 100min, 其中的 P_1 和 P_2 色相最好, P_2 和 P_3 对聚酯的特性黏度造成了非常大的影响, 这主要是因为体系中加入一定量的稳定剂之后, 会对主反应的进行产生一定程度的抑制, 这就延缓了反应的聚合速度, 在相同聚合时间的条件下, 其特性黏度也就偏低。加入稳定剂之后, 为了能够使产品达到相同的特性黏度, 这就需要更长的反应时间, 这主要是由稳定剂的阻聚作用造成的。综合考虑到稳定剂对特性黏度和色相所造成的影响, 选用 P_1 作为反应稳定剂。

3.3.2 稳定剂添加量

稳定剂的加入会对色相带来有利变化, 但是会对聚合反应造成一定的阻碍, 为了研究其加入量的影响, 采用了共酯化的酯化方式, 酯化时间设定为 185min, 缩聚温度控制为 248~250℃, 缩聚时间设定为 100min, 添加

P_1 稳定剂。随着稳定剂添加量的逐渐增多, 对聚酯色相具有一定的改善作用, 但是聚酯的特性黏度呈现出逐渐降低的趋势。

加入一定量的稳定剂之后, 聚酯的特性黏度出现了较大范围的波动, 这说明该添加量对聚酯的特性黏度会造成非常大的影响, 反之亦然。由上图能够看出, 在 50~70 $\mu\text{g/g}$ 添加量的范围内, 聚酯的特性黏度只发生了较小的波动。因此, 为了确保反应的顺利进行, 将稳定剂的添加量设定为 70 $\mu\text{g/g}$ 。

3.4 AA 理论加入量与实测值差异分析

在进行合成实验的过程中发现, 合成聚酯 PBAT 中的 AA 与 PTA 之间的比例与设计值之间存在一定的偏差, 为了对其偏离原因进行进一步的分析, 对酯化水进行了检测分析, 发现其中并不存在乙二酸。

由于缩聚反应是在负压高温的反应条件下进行的, 通过对其反应过程进行研究, 在进行缩聚的过程中, 其中有一部分低聚物被抽出系统。通过对抽出物进行 GC-MS 和分子量分布分析, 并结合沉积物的 GC-MS 和分子量检测结果进行对比分析, 能够初步判断在缩聚过程中的馏出物成分主要为 2~3 个聚合度己二酸低聚物和少量己二酸单体。

由于低聚物更多沉积在真空系统的管道内部, 对其进行完全收集的难度较大, 也就无法通过测量真空捕集液中所含有的乙二酸量进行相应的定量分析。同时, 结合乙二酸在酯化反应过程中不会出现损失的特点, 可以通过检测聚合物中所含有的乙二酸量, 对缩聚过程中损失的乙二酸进行间接性的评价。在缩聚反应过程中乙二酸的损失量介于 5%~8% 的范围内。因此, 为了确保反应的顺利进行, 在进行加料的过程中, 需要在计算的基础上额外增加 5%~8%, 后续则按照计算量进行添加。

4 结语

总而言之, 通过对可降解塑料 PBAT 的合成工艺和性能进行比较深入的分析, 明确反应过程中的影响因素, 有助于进一步改善其合成工艺, 促进 PBAT 的生产水平不断提高, 进而为企业带来良好的经济效益。

参考文献:

- [1] 佳琪, 徐莎莎. 新疆棉田白色污染现状、问题及治理对策研究 [J]. 农村经济与科技, 2016(02):91-92.
- [2] 刘香丽. 白色污染治理现状与对策 [J]. 代化工研究, 2017(02):115-121.
- [3] 严昌荣, 何文清, 薛颖吴, 等. 可生物降解材料及其在农业生产中的应用 [J]. 料科技, 2014(05):159-160.
- [4] 张磊. 地膜用生物降解支化共聚酯的吹膜加工与改性 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [5] 张维, 季君晖, 赵剑, 等. 生物质基聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2017(07):34-35.
- [6] 文清, 刘琪, 李元桥, 等. 生物降解地膜新材料的发展及产业化前景 [J]. 生物产业技术, 2017(05):67-68.