

聚丁二酸丁二醇酯的研究进展

武鹏华¹ 李鸿举¹ 崔云鹏²

(1. 国能包头煤化工有限责任公司 内蒙古包头 014010; 2. 国能新疆煤化工有限公司 新疆乌鲁木齐 830000)

摘要: 近年来, 传统塑料污染已引起世界各国关注, 纷纷出台相关法律法规限制不可降解塑料的使用, 主要涉及人们日常生活使用的塑料袋、快递包装、一次性餐盒、农膜等领域, 限塑政策的推动助力了生物可降解材料发展。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)因其综合性能优异, 可用于包装、餐具、膜袋、一次性医疗用品、农用薄膜等领域。本文重点介绍PBS的性能特点、合成技术、成本及产业化情况。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 合成技术; 成本; 产业化

Research progress of polybutylene succinate

WU Penghua¹, LI Hongju¹, CUI Yunpeng²

(1. Guoneng Baotou Coal Chemical Co., Ltd. Inner Mongolia Baotou 014010; 2. Guoneng Xinjiang Coal Chemical Co., Ltd. Xinjiang Urumqi 830000)

Abstract: In recent years, traditional plastic pollution has attracted the attention of countries around the world, and relevant laws and regulations have been introduced to restrict the use of non-degradable plastics, mainly involving plastic bags, express packaging, disposable lunch boxes, agricultural films and other fields used in people's daily life. Polybutylene succinate (PBS) can be used in packaging, tableware, film bags, disposable medical supplies, agricultural films and other fields because of its excellent comprehensive performance. This paper focuses on the performance characteristics, synthesis technology, cost and industrialization of PBS.

Key words: Polybutylene succinate; synthesis techniques; Cost; industrialization

传统塑料以其使用便利、价格低廉等特点为人们的生产生活提供了极大的便利, 是20世纪重要的发明。全球每年产生亿吨级的塑料垃圾, 通过焚烧、填埋及回收利用等方式处理大部分塑料垃圾, 但仍有大量塑料垃圾泄露到环境中。传统塑料的难降解性使其在环境中存留时间长, 造成长期的、深层次的“白色污染”, 已经成为21世纪最为恶劣的环境问题。

2021年国家相关部门也印发《“十四五”塑料污染治理行动方案》, 要求积极推动塑料生产和使用源头减量、科学稳妥推广塑料替代产品。生物可降解材料作为传统塑料的替代产品, 是助力减少“白色污染”的有效手段之一。

PBS作为生物可降解材料的一种, 由丁二酸及1,4-丁二醇(BDO)缩聚合成, 于20世纪30年代进入材料研究领域, 日本昭和公司于1993年建成投产3000吨/年的PBS生产装置, 实现PBS工业化^[1]。

1、PBS性能介绍

PBS是一种综合性能优异的全生物可降解材料, 基本由丁二酸和BDO缩聚而成, 通过工业研究及应用表明, 其具有优异的力学性能、良好的耐热性能、良好的加工性能及良好的化学稳定性, 可在工业堆肥、自然界微生物或酶等的作用下缓慢实现降解^[2]。由于其综合性能优异, 可用于包装、餐具、膜袋、化妆品瓶及药品瓶、一次性医疗用品、农用薄膜、农用材料、生物医用高分子材料等领域。

表1 PBS与传统塑料的性能比较

项目	PBS	PP	LDPE	HDPE
分子结构式				
密度 (g/ml)	1.25	0.9	0.92	0.95
熔点 (°C)	115	170	110	135
玻璃化转变温度 (°C)	-30	-20	-60	-60
热变形温度 (°C)	96	110	83	85
拉伸屈服强度 (MPa)	30	21-39	15	27
断裂伸长率 (%)	400	500	300	300
弯曲强度 (MPa)	25	40	16	18

从上表可以看出, PBS的综合性能介于传统塑料聚丙烯与聚乙烯之间, 有望实现对传统塑料的有效替代。

2、PBS合成技术

目前PBS生产大多采用化学合成方法, 主要有扩链法、直接酯

化法和酯交换法。PBS 也可采用生物发酵法进行合成, 生产成本高且相关报道很少^[3]。

(1) 扩链法

扩链法是利用扩链剂(主要有酸酐及二异氰酸酯等)的活性基团与 PBS 的端羟基反应, 从而达到提高聚合物相对分子量的目的。

在扩链法中, 扩链剂与 PBS 预聚物在不需要高温高真空反应条件下, 发生不可逆的化学反应, 使得 PBS 的相对分子质量在短时间内快速增长, 减少了缩聚过程中的多种副反应(脱羧、热降解、热氧化等)发生, 得到的产品分子量大、品质高, 力学性能及生物降解性能均得到改善。然而扩链剂在扩链应用中容易产生小分子残留, 且扩链剂有一定的毒性, 采用扩链法得到的 PBS 材料大多不能应用于医用材料和食品包装材料等方面, 同时扩链法所需反应时间较长, 存在一定局限性。

1993 年, 首次实现 PBS 产业化的日本昭和公司即采用扩链法生产高分子量 PBS, 其利用多异氰酸酯作为扩链剂, 再与缩聚得到的较低相对分子质量 PBS 进行反应, 得到数均相对分子质量超过 20 万的 PBS 产品。

(2) 直接酯化法

直接酯化法是以丁二酸和 BDO 为原料直接聚合得到 PBS, 主要分为两个步骤: BDO 和丁二酸在较低的温度下进行酯化脱水反应, 生成 PBS 低聚物, 在这个过程中伴随 BDO 环化生成 THF 的副反应; 产生的低聚物在高温、高真空和催化剂作用, 脱除二元醇缩聚得到 PBS, 一般伴随有氧化、分解、脱羧等副反应。直接酯化法为预聚温度为 170℃, 缩聚温度 240℃。

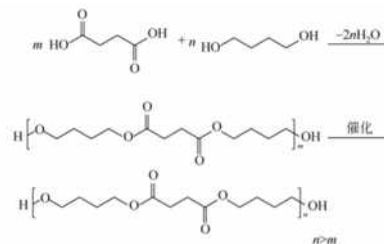


图 1 直接酯化法制备 PBS^[4]

直接酯化法也可以使用丁二酸酐与丁二酸混合作为原料, 但丁二酸酐无法单独作为原料使用, 需要与丁二酸混合使用。与丁二酸直接酯化法相比, 酯化温度更低, 酯化时间更长, 酯化率偏低, 缩聚反应工况基本一样。

(3) 酯交换法

酯交换法是以丁二酸二甲酯与 BDO 为原料, 在催化剂及相对较低温度作用下进行酯交换反应, 生产 PBS 低聚物, 再抽真空进入缩聚阶段, 脱除小分子缩聚得到高分子量的 PBS。酯交换法最佳的反应条件是预聚温度 160℃, 缩聚温度 220℃。与直接酯化法相比, 工艺流程基本相似, 不同在于酯交换反应法是酯交换过程脱去甲醇完成酯化, 而直接酯化法是通过醇酸反应脱水达到酯化。相比于水, 甲醇的沸点较低, 易于挥发, 有利于酯交换反应的完成。



图 2 酯交换法制备 PBS^[1]

采用酯交换法工艺路线生产 PBS 工艺技术尚未工业化, 德国吉玛、扬州普立特和中国昆仑工程有限公司等企业已相继研究开发酯交换法 PBS 工艺。

表 2 PBS 技术路线对比表

序号	项目	直接酯化法	酯交换法
一	工艺过程	丁二酸和BDO为原料在催化剂作用下直接酯化、缩聚	丁二酸二甲酯与BDO为原料在催化剂作用下进行酯交换、缩聚。
	流程	包括酯化、预缩聚、后缩聚、增粘、切粒、精馏回收等单元	包括酯交换、预缩聚、后缩聚、增粘、切粒、精馏回收等单元
二	技术优缺点		
1	优点	工艺技术成熟, 有小产能的工业化装置; 酯化率要求低。未被酯化的末端基为羧基, 可进一步缩聚生成PBS。	丁二酸二甲酯常温下为液体, 可与BDO完全混合, 反应速度更快, 能耗低; 酯化后脱出物为甲醇, 甲醇的沸点低、易挥发等特性相对更有利于完成酯交换反应; PBS收率高, 分子量高, 色泽度较好, 并且端羧基、熔融指数、抗氧化性等指标易稳定控制; 反应条件更温和、反应时间更短, THF生成量更少; 原料成本低。
2	缺点	原料丁二酸的供应受制于现有生产技术。顺酐加氢制丁二酸/丁二酸酐的还未大型工业化。顺酐电解还原法制丁二酸电耗大、腐蚀、污水量不利于大规模生产。 丁二酸是固体, 需先溶解, 控制复杂, 设备配置多, 能耗高。 直接酯化法反应温度比酯交换法高 20~70℃, 聚合 50%的热量消耗在酯化阶段, 能耗高; 酯化后脱出物为水, 在水中丁二酸具有很强的腐蚀性, 设备材质要求高;	酯化过程脱除甲醇, 副产物甲醇和THF形成共沸物, 需要分离回收, 分离提纯能耗较高; 目前工艺包完善, 但没有运行的工业化装置。

	反应条件高温、高真空、副产物THF稍多。 原料成本高。	
--	--------------------------------	--

3、PBS 成本研究

目前国内外 PBS 主要采用直接酯化法进行生产,受制于原料丁二酸产能的影响, PBS 的规模较小且多数与 PBAT 柔性建设。国内外 PBS 产品售价基本维持在 33000-37000 元/吨, 产品利润空间较大。

在不考虑副产品的情况下,从表 3-1 及表 3-2 中可以看出,直接酯化法 PBS 成本约在 21560 元/吨,酯交换法 PBS 成本约在 20060 元/吨,原料成本占据两种 PBS 生产成本的 80%以上。若丁二酸生产技术实现突破,可大型规模化生产,直接酯化法 PBS 生产成本将大幅下降。丁二酸二甲酯可以依托意大利 CONSER 公司及英国戴维公司的顺酐酯化加氢制 BDO 技术产出,具备大型化生产基础,成本可降至约 6000 元/吨,酯交换法 PBS 生产成本将降至 15000 元/吨以下,能够更加接近传统塑料的价格,扩大生物可降解材料的应用。

表 3-1 直接酯化法 PBS 生产成本

序号	项目	单价	吨产品成本(元/吨)
1	原料丁二酸	16000 元/吨	10940
	原料 BDO	11250 元/吨	7620
2	公辅		1500
3	加工成本		1500
4	总成本		21560

表 3-2 酯交换法 PBS 生产成本

序号	项目	单价	吨产品成本(元/吨)
1	原料丁二酸二甲酯	12000 元/吨	10320
	原料 BDO	11250 元/吨	6640
2	公辅		1600
3	加工成本		1500
4	总成本		20060

4、PBS 产业化

截止 2021 年底,全球 PBS 总产能约 30 万吨,而我国 PBS 总产能 26.6 万吨,受成本和供需情况等多种因素影响,PBS 生产企业多采用同 PBAT、PBSA、PBST 等产品柔性建设生产。全球 PBS 产能主要分布于亚洲地区,且伴随全球禁限速政策持续推进,近 5 年来中国 PBS 系产能呈翻倍式增长,尤其是国内拟建新增规划大幅攀升,预计中国将成为全球生物可降解产能的聚集地。

表 4-1 世界主要 PBS 生产企业 万吨/年

企业名称	生产能力	装置所在地	工艺来源
昭和和高分子	0.5	日本	自有技术
SK chemical	0.3	韩国	-
Ire Chem Ltd	0.15	韩国	-
PIT MCC Biochem	2	泰国	三菱化学
蓝山屯河	6.8	新疆	自有技术
金发科技	12	广东	惠通技术
康辉石化	3.3	辽宁	惠通技术
山西金辉	2.5	山西	惠通技术
安徽雪郎	2	安徽	-
合计	29.55	——	——

随着国家环保政策的日趋严格,不可降解塑料使用限制的不断加强,国内可降解塑料发展已迎来爆发式增长,目前国内公示的新增、拟建 PBS 类生物可降解树脂规划产能超 1600 万吨。预计“十四五”期间,国内 PBS 产能将达 300 万吨/年,超过市场需求增速。

由于 PBS 成本较高,且单独使用过程中存在熔体强度低等不足^[2],长期以来国内外企业院校使用其他生物可降解材料、助剂及各种填充物与 PBS 共聚共混改性,以得到成本低廉、性能更加优异的 PBS 产品。

杨思毅以聚氨酯预聚体为增容剂,以正辛醇、十二醇和十八醇与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备的物质为改性剂,采用熔融共混法制备了淀粉/PBS 复合材料,在一定程度上增强了 PBS 的力学性能,同时可调控 PBS 的降解速率^[6]。夏瑜等采用熔融加工工艺研究制备了 PBS/天然高分子复合材料,力学性能普遍优于纯 PBS,且无需添加常用有机溶剂,发展前途良好^[7]。赵芸芳利用熔融共混法制备了综合性能优良的吹膜级 PBS/PLA 复合材料,较纯 PBS 具有更好的刚性,且所吹塑的薄膜与包装用低密度聚乙烯膜各项性能相当^[8]。国内生物可降解材料改性企业金发科技、海南赛高等均开发出 PBS 共混产品推向市场,可应用于吸管、餐具、薄膜等领域。

5、总结及建议

难以回收或不可回收的传统塑料造就的“白色污染”为生物可降解材料提供了巨大的市场空间,PBS 作为生物可降解材料,综合性能优异,可应用于一次性餐具、吸管、快递包装、薄膜等领域,强大的市场空间为 PBS 产业发展创造机会。对于 PBS 工艺研究、聚合单体实现大型工业化生产、降低生产成本、改性研究等工作,未来将是科研院所、研发单位及生产企业关注的焦点,研究出低成本、性能优异的 PBS 及其复合材料是未来重点工作方向。

参考文献

- [1]陈志伟.聚丁二酸丁二醇酯的合成及其应用研究进展[J].广东化工,2018年第13期.
 - [2]王纲、杨卓妮、曾静、吕天一.聚丁二酸丁二醇酯的改性研究及产业化现状[J].广东化工,2021年第15期.
 - [3]高维松.聚丁二酸丁二醇酯(PBS)制备技术及应用前景分析[J].中国技术高新企业,2015年第15期.
 - [4]吕学东、罗发亮、林海涛、宋丹青、刘义、牛瑞雪、郑柳春.聚丁二酸丁二醇酯的合成工艺及气体阻隔性最新进展[J].化工进展,2023年第42卷第5期.
 - [5]陈丽萍、王煦怡、张蕾、王晓辉、陈佳月、岳海生.国内聚丁二酸丁二醇酯改性研究进展[J].进展与评述,2018年第12期
 - [6]杨思毅.淀粉/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备及性能研究[D].江苏:江南大学,2022
 - [7]夏瑜、姚勇波、姚菊明、徐玉仙、陈子晗、张玉梅.PBS/天然高分子复合材料的现状及进展[J].塑料,2022,51(02)
- 作者简介:
武鹏华,男,大学本科,中级工程师,煤基生物可降解材料,国能包头煤化工有限责任公司,内蒙古包头市,014010。