



(21) 申请号 202110890479.0

(22) 申请日 2021.08.04

(71) 申请人 江苏睿安应用生物技术股份有限公司

地址 214028 江苏省无锡市新吴区长江南路35号B栋

(72) 发明人 马占 叶秀丝 贾雷 杨世美

(51) Int. Cl.

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高生物降解速率的PBS的合成方法及PBS和应用

(57) 摘要

本发明涉及C08L67/02领域,尤其涉及一种高生物降解速率的PBS的合成方法及PBS和应用,包括如下步骤:(1)惰性气体保护下,将丁二酸、丁二醇和第三共聚单体投入反应釜,在常压低温下反应后减压继续反应,得预聚物;(2)在预聚物加入助剂,升温降压后缩聚,得产物PBS。本方法合成的共聚PBS较现有技术具有更高的降解速率,作为一次性包装材料的使用时,可极大地加快包装材料的自然降解,实现快速、安全、绿色的环保包装,很大程度上减少因处理一次性包装材料而造成的人力物力的损耗。

1. 一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:(1) 惰性气体保护下,将丁二酸、丁二醇和第三共聚单体投入反应釜,在常压低温下反应后减压继续反应,得预聚物;(2) 在预聚物加入助剂,升温降压后缩聚,得产物PBS。

2. 根据权利要求1所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述丁二酸与丁二醇的摩尔比为(1-1.5):(1-1.5)。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述低温为150-200℃。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述升温为210-260℃。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述减压为200-1000Pa。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述第三共聚单体为聚醚软段,所述聚醚软段中含有至少一个的亲水官能团。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述第三共聚单体与丁二醇的摩尔比为(0.5-6):1。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的一种高生物降解速率的PBS的合成方法,其特征在于,所述助剂为催化剂、抗氧剂。

9. 一种根据权利要求1-8任一项所述的高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

10. 一种根据权利要求1-8任一项所述的高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

一种高生物降解速率的PBS的合成方法及PBS和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及C08L67/02领域,尤其涉及一种高生物降解速率的PBS的合成方法及PBS和应用。

背景技术

[0002] 近年来随着互联网经济的快速崛起和快递、外卖行业的快速发展,一次性包装材料的用量与日俱增,然而,一次性包装材料所带来的环境问题愈加突出,深埋地下的处理方式使得材料几十年甚至上百年无法完全降解,焚烧处理后的雾霾颗粒更是污染空气。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种性能优异、可完全生物降解的聚酯,其最终降解产物为二氧化碳和水,如果使用PBS材料作为一次性包装材料使用,可以有效解决一次性包装材料因为降解时间长和焚烧危害大等等环境污染问题。然而PBS因其自身结晶度高、脆性大、生物降解速率低等问题,很大程度上限制了其在一次性包装材料领域的应用。因此,开发一款高生物降解速率的PBS十分有应用前景。

[0003] CN103788348A公开了制备改性聚丁二酸丁二醇酯的方法,采用丁二酸酐和1,4-丁二醇等其他物质进行缩聚,得到的PBS强度高、分子量高、色泽好,然而在改性后得到的PBS疏水性强,分子规整度高,脆性较大,降解能力欠佳。

[0004] CN102477216A公开了聚丁二酸丁二醇酯基全生物降解材料及其制备方法,采用磷酸酯淀粉与PBS共混,得到的PBS与淀粉的混合物相容性好,韧性好,然而淀粉的可完全降解并不等同于PBS的完全降解,且二者的降解速率不同,仍无法从根本上解决PBS低降解速率的问题。

发明内容

[0005] 本发明的第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,包括如下步骤:(1)惰性气体保护下,将丁二酸、丁二醇和第三共聚单体投入反应釜,在常压低温下反应后减压继续反应,得预聚物;(2)在预聚物加入助剂,升温降压后缩聚,得产物PBS。

[0006] 所述惰性气体包括但不限于氮气。

[0007] 作为一种优选的实施方式,所述丁二酸与丁二醇的摩尔比为(1-1.5):(1-1.5)。

[0008] 优选的,所述丁二酸与丁二醇的摩尔比为(1-1.2):(1-1.2)。

[0009] 进一步优选的,所述丁二酸与丁二醇的摩尔比为(1-1.1):(1.1-1.2)。

[0010] 进一步优选的,所述丁二酸与丁二醇的摩尔比为1:1.2。

[0011] 优选的,所述丁二醇包括1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇中的至少一种。

[0012] 进一步优选的,所述丁二醇为1,4-丁二醇。

[0013] 作为一种优选的实施方式,所述低温为150-200℃。

[0014] 优选的,所述低温为170-200℃。

[0015] 作为一种优选的实施方式,所述升温为210-260℃。

[0016] 优选的,所述升温为220-240℃。

- [0017] 作为一种优选的实施方式,所述减压为200-1000Pa。
- [0018] 作为一种优选的实施方式,所述降压为降至50-200Pa。
- [0019] 作为一种优选的实施方式,所述第三共聚单体为聚醚软段,所述聚醚软段中含有至少一个的亲水官能团
- [0020] 优选的,所述第三共聚单体包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚己二醇、聚四氢呋喃醚二醇中的至少一种。
- [0021] 进一步优选的,所述第三共聚单体包括聚乙二醇、聚己二醇、聚四氢呋喃醚二醇中的至少一种。
- [0022] 优选的,所述聚乙二醇、聚己二醇、聚四氢呋喃醚二醇的数均分子量为200-1000。
- [0023] 作为一种优选的实施方式,所述第三共聚单体与丁二醇的摩尔比为(0.5-6):(0.5-6)。
- [0024] 优选的,所述第三共聚单体与丁二醇的摩尔比为(1-4):(1-4)。
- [0025] 作为一种优选的实施方式,所述助剂为催化剂、抗氧化剂。
- [0026] 优选的,所述催化剂的摩尔含量为丁二酸摩尔含量的0.2-0.5%。
- [0027] 优选的,所述抗氧化剂的摩尔含量为丁二酸摩尔含量的0.2-0.3%。
- [0028] 优选的,所述催化剂包括有机锡类催化剂、钛酸酯类催化剂中的至少一种。
- [0029] 所述有机锡类催化剂为本领域常用种类即可,包括但不限于二丁基锡二月桂酸酯、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡。
- [0030] 所述钛酸酯类催化剂为本领域常用种类即可,包括但不限于钛酸正丁酯、钛酸四丁酯、钛酸乙酯、钛酸异丙酯。
- [0031] 所述抗氧化剂为本领域常用种类即可,包括但不限于抗氧剂1010、抗氧剂168、抗氧剂245、抗氧剂246、抗氧剂2246。
- [0032] 作为一种优选的实施方式,所述合成方法包括如下步骤:
- [0033] (1) 惰性气体保护下,丁二酸、丁二醇和第三共聚单体投入反应釜,在常压150-200℃低温下反应2-3h后,停止通入惰性气体,减压至200-1000Pa继续反应3-5h,得预聚物;
- [0034] (2) 在预聚物加入催化剂、抗氧化剂,升温至210-260℃,降压至50-200Pa,缩聚3-5h,得产物PBS。
- [0035] 本发明的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。
- [0036] 本发明的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。
- [0037] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0038] 1. 本方法合成的共聚PBS的降解率高达22.8%,较现有技术15.7的降解率有明显提升。作为一次性包装材料的使用时,可极大地加快包装材料的自然降解,实现快速、安全、绿色的环保包装,很大程度上减少因处理一次性包装材料而造成的人力物力的损耗。
- [0039] 2. 现有技术的均聚PBS由于其链段规整度高,结晶速率快,结晶度高,PBS材料脆性大,本方法的共聚PBS通过降低其结晶速率和结晶度,使其在吹膜过程中通过工艺手段可以得到完全透明且耐撕裂的环保包装材料。
- [0040] 3. 本发明通过加入第三共聚单体使得酯化过程中得到的齐聚物分子量升高,在聚合过程中,分子量提高迅速,丁二醇的脱出量低,因此,在较低的聚合温度下就可以得到较

高的分子量,并且在不含有扩链剂的情况下,较低的聚合温度即可以得到聚合物分子量在6-12万的共聚PBS。

[0041] 本发明中物质信息如下:

[0042] 聚乙二醇购买自无锡市亚泰联合化工有限公司,型号为聚乙二醇-200、聚乙二醇600。

[0043] 聚四氢呋喃醚二醇购买自麦克林,型号为聚四氢呋喃醚二醇-200、聚四氢呋喃-1000。

[0044] 聚丙二醇购买自麦克林,型号为聚丙二醇-400、聚丙二醇-800。

具体实施方式

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,所述合成方法包括如下步骤:

[0047] (1) 氮气气体保护下,将丁二酸与1,4-丁二醇和第三共聚单体投入反应釜,在常压190℃低温下不断搅拌反应3h后,停止通入惰性气体,减压至500Pa继续反应3h,得预聚物;

[0048] (2) 在预聚物加入催化剂、抗氧剂1010,升温至240℃,降压至100Pa,缩聚4h,得产物PBS。

[0049] 所述丁二酸与1,4-丁二醇的摩尔比为1:1.2。

[0050] 所述第三共聚单体为聚乙二醇,数均分子量为200,1,4-丁二醇与聚乙二醇的摩尔比为4:1。

[0051] 所述催化剂为钛酸正丁酯,催化剂的摩尔含量为丁二酸摩尔含量的0.3%。

[0052] 所述抗氧剂1010的摩尔含量为丁二酸摩尔含量的0.3%。

[0053] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0054] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,所述第三共聚单体为聚四氢呋喃醚二醇,数均分子量为650,1,4-丁二醇与聚四氢呋喃醚二醇的摩尔比为4:1。

[0057] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0058] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,所述第三共聚单体为聚丙二醇,数均分子量为400,1,4-丁二醇与聚丙二醇的摩尔比为4:1。

[0061] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的

PBS。

[0062] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,所述第三共聚单体为聚乙二醇,数均分子量为600,1,4-丁二醇与聚乙二醇的摩尔比为4:1。

[0065] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0066] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0067] 实施例5

[0068] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,所述第三共聚单体为聚四氢呋喃醚二醇,数均分子量为1000,1,4-丁二醇与聚四氢呋喃醚二醇的摩尔比为4:1。

[0069] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0070] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0071] 实施例6

[0072] 本实施例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,所述第三共聚单体为聚丙二醇,数均分子量为800,1,4-丁二醇与聚丙二醇的摩尔比为4:1。

[0073] 本实施例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0074] 本实施例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0075] 对比例1

[0076] 本对比例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,不含有第三共聚单体。

[0077] 本对比例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0078] 本对比例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0079] 对比例2

[0080] 本对比例第一个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法,具体实施方式同实施例1,不同之处在于,丁二酸与1,4-丁二醇的摩尔比为1.5:1。

[0081] 本对比例的第二个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法所得到的PBS。

[0082] 本对比例的第三个方面提供了一种高生物降解速率的PBS的合成方法在一次性包装材料中的应用。

[0083] 性能测试

[0084] 羧基含量的测试标准参考:FZ/T 50012-2006。

[0085] 熔融指数的测试标准参考:GB/T 3682-2000。

[0086] 重均分子量的测试标准参考:GB/T21864-2008。

[0087] 降解率的测试方法:将制备好的PBS在烘箱中80℃烘烤4个小时,去除材料表面的水分,称重记为W1,将PBS放入90±1℃水中煮48小时,取出烘箱中80℃烘烤4个小时,称重记为W2。降解率 $V(\%) = 1 - W2/W1$ 。

[0088] 熔点测试方法使用岛津(DSC-60plus)差示扫描量热仪测定,具体方法如下:测量前将样品在90℃干燥箱烘干5小时,取样品重量约5-10mg,升温速率10℃/min,先将样品升温至250度淬冷。后开始实验。实验数据取第二次实验结果。

[0089]

	PBS 羧基含量 (mol/t)	熔 融 指 数 (g/10min)	PBS 熔 点 (℃)	重均分子量 (万)	降解率(%)
实施例 1	25.8	32.2	110	9.4	22.8
实施例 2	28.6	43.3	103	8.7	18.3
实施例 3	26.7	36.5	108	8.9	18.8
实施例 4	30.4	51.6	106	8.6	20.6
实施例 5	45.6	58.3	98	7.8	17.4
实施例 6	33.2	48.5	102	8.4	17.6
对比例 1	51.6	37.2	114	6.8	15.7
对比例 2	58.6	67.4	100	6.5	16.8