http://pmse.scu.edu.cn

基于超临界二氧化碳釜压发泡技术制备生物可降解聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇共聚酯发泡颗粒

冀 峰,张 艳[1],龚炜华[1],于庆雨[2],朱君秋[1],郭江彬[1],罗水源[1]
(1.泉州师范学院化工与材料学院 福建省绿色环保功能鞋材工程研究中心,福建 泉州 362000;2.天津大学 化工学院,天津 300350)

摘要:文中首次使用超临界二氧化碳釜压发泡技术制备了生物可降解聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇共聚酯(PBST)发泡颗粒。核磁共振分析结果表明,PBST中丁二酸的摩尔分数是55%,差示扫描量热分析结果表明,PBST的玻璃化转变温度和熔点分别是-16 ℃和118 ℃。热重分析结果表明,PBST的分解温度是312 ℃。研究了渗透温度、渗透时间和渗透压力对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响。结果表明,当渗透温度从60 ℃上升到80 ℃,PBST发泡颗粒的密度逐渐降低、发泡倍率逐渐增大。PBST发泡颗粒放置1 d后,密度增加,发泡倍率降低。继续延长放置时间至7 d,密度和发泡倍率均保持不变;当渗透时间从1 h延长到2 h,PBST发泡颗粒的密度逐渐降低,发泡倍率逐渐增加。当渗透时间从2 h延长到3 h,PBST发泡颗粒的密度和发泡倍率保持不变;当渗透压力从10 MPa增加到12 MPa,PBST发泡颗粒的密度逐渐降低,发泡倍率逐渐增加;当渗透压力从12 MPa增加到14 MPa时,PBST发泡颗粒的密度和发泡倍率保持不变;PBST发泡颗粒的最佳渗透温度是70 ℃、渗透时间是2 h、渗透压力是12 MPa。扫描电镜结果显示,PBST发泡颗粒的平均泡孔在10μm左右。

关键词:超临界二氧化碳;釜压发泡;生物可降解共聚酯;聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇共聚酯;发泡颗粒
中图分类号: **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2022)04-0000-

近年来,随着人们环保意识的日趋增强,生物可降解材料受到了广大科研工作者的青睐。在众多可降解材料中,具有优异生物可降解性能的脂肪族聚酯备受关注[1]。例如,聚丁二酸丁二醇酯等已被用作一次性日用品、包装材料和薄膜等[2,3]。但是,脂肪族聚酯的耐热性能和力学性能较差,限制了其使用范围。相反地,聚对苯二甲酸乙二醇酯等芳香族聚酯因具有优异的耐热性能和力学强度而在工程塑料、瓶类和汽车等领域得到了广泛的应用,但是芳香族聚酯不具有生物可降解性能[4,5]。为了扩大生物可降解聚酯的应用范围,中国石化仪征化纤研究院结合了脂肪族聚酯和芳香族聚酯的优缺点,成功开发了兼具优异生物可降解性能、耐热性能和力学性能的聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇共聚酯(PBST)。目前,国内对PBST的研究主要集中在PBST薄膜和PBST纤维可纺领域,而对PBST发泡颗粒的研究尚属空白。

发泡颗粒因具有质量轻、导热率低和减震缓冲等优点而在包装、绝热和隔音材料等领域显示出巨大的应用前景[6]。目前,市场上使用的发泡颗粒多以不具有生物可降解性能的聚苯乙烯(PS)和聚氨酯(PU)为主。这些材料的发泡剂多是易燃易爆的烷烃类发泡剂和破坏大气臭氧层的氟氯烃类化合物,存在安全隐患和环境污染等问题[7,8]。

近年来,新发展的超临界二氧化碳流体发泡技术以二氧化碳为发泡剂,具有无毒、无味和绿色环保等优点[9~11]。本文首次使用超临界二氧化碳釜压发泡技术制备了生物可降解PBST发泡颗粒,并系统研究了渗透温度、渗透时间和渗透压力对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响。其研究可为

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0083
收稿日期:2021-09-15
基金项目:福建省重大科技计划(2020HZ06019);泉州市科技计划(2017CT001,2019C106);福建省自然科技计划(2020J05155);泉州师范学院引进人才科研启动经费(H19003,G16021)
通讯联系人:罗水源,主要从事高分子材料改性及其加工方面的研究,E-mail:syluo@qztc.edu.cn

PBST在包装材料和鞋材等新领域的应用提供实验依据和理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PBST：密度1.219 g/cm^3，相对分子质量5×10^4，中国石油仪征化纤股份有限公司提供。

液体核磁共振仪：AVANCE III 400 M，德国Bruker公司；WHF系列超临界实验室磁力搅拌反应釜：WHF/威海自控反应釜有限公司；飞纳台式扫描电子显微镜：复纳科学仪器（上海）有限公司。

1.2 PBST发泡颗粒的制备

将300 g PBST和1 L水投入高压反应釜中，调节高压反应釜至指定温度，并向高压反应釜内注入物理发泡剂CO_2使压力达到指定压力，恒温恒压保持到指定的渗透时间；最后，快速泄压得到PBST发泡颗粒。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析：将3 mg PBST用氘代三氯甲烷（$CDCl_3$）溶解后加入核磁管中，使用液体核磁共振光谱仪记录PBST的^{1}H-NMR谱图。

1.3.2 热性能分析：采用美国Discovery系列差示扫描量热仪（DSC 25，TA公司），样品质量为5~8 mg，氮气氛围，气体流量为100 mL/min，温度范围为-80~300 ℃，扫描速率为10 ℃/min。

采用美国Discovery系列热失重分析仪（TGA 55，TA公司），样品质量为3~5 mg，氮气氛围，气体流量为100 mL/min，温度范围为室温~750 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.3.3 发泡倍率测试：采用电子比重计（GT-XS125A，高铁检测仪器）测试PBST发泡颗粒的密度。发泡倍率（φ）定义为PBST颗粒的原始密度与PBST发泡颗粒的密度的比值。

1.3.4 扫描电镜分析：将PBST发泡颗粒裁剪成合适的尺寸并将其粘在导电胶上，用离子溅射镀膜仪喷金，采用扫描电子显微镜观察发泡颗粒的泡孔结构。

2 结果与讨论

2.1 PBST的化学组分

PBST是对苯二甲酸、丁二酸和丁二醇的无规共聚物。B为丁二醇结构单元的简称，S为丁二酸结构单位的简称，T为对苯二甲酸结构单元的简称。Fig.1是PBST共聚物中不同结构单元的排列分布，此3种结构单元在共聚酯中可组合成4种结构链段：均一链段SBS和TBT、杂化链段SBT和TBS。Fig.2是PBST的核磁谱图。其中，均一链段SBS和TBT中编号为1,1',2,2'的氢在氢谱中的位置在Fig.2中一一对应标出。杂化链段SBT和TBS中编号为3,3',4的峰在氢谱中的位置也在Fig.2中一一对应标出[12]。在Fig.2中，6号位置（δ8.10）的峰代表的是PBST中对苯二甲酸结构单元中苯环上的4个氢质子。5号位置（δ2.64）的峰代表的是PBST中丁二酸结构单元中2个亚甲基上的4个质子氢。根据对苯二甲酸苯环上氢质子的峰面积和丁二酸中亚甲基上的氢质子峰面积，采用式（1）可计算出PBST中BS组分的摩尔分数。计算可知，PBST中丁二酸结构单元在总酸（丁二酸和对苯二甲酸）中的摩尔分数是55%。

$$f_{BS} = A_5/(A_5 + A_6) = 55\% \quad (1)$$

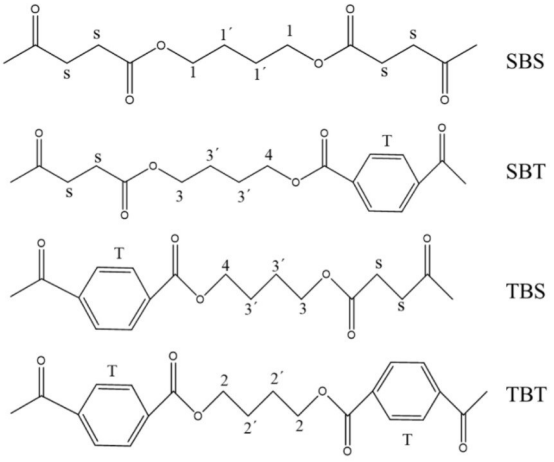


Fig.1 Arrangement and distribution of different structural units in PBST copolymer

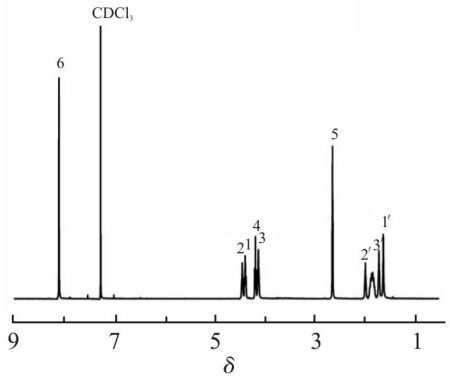


Fig.2 ^{1}H-NMR spectrum of PBST

2.2 PBST的热性能

Fig.3（a）是PBST的DSC图。从图中可以看到，

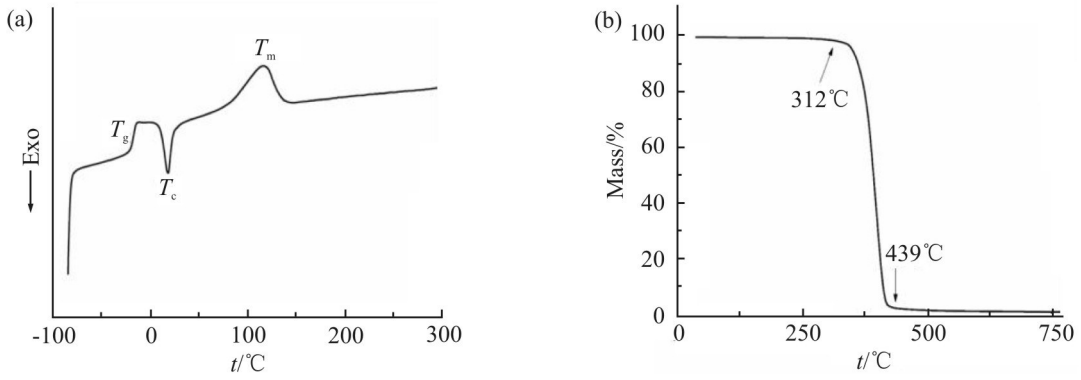


Fig.3 (a) DSC and (b) TGA curves of PBST

PBST的玻璃化转变温度为-16 ℃，随着温度升高，PBST出现冷结晶现象，其冷结晶温度为20 ℃。继续升高温度，结晶的PBST发生熔化，熔融温度为118 ℃。由于在PBST中丁二酸的摩尔分数是55%，对苯二甲酸的摩尔分数是45%，主要是BS链段形成晶区，所以以PBS的理论热焓（110.5 J/g）作为计算标准[13]。对DSC曲线积分可知，PBST的熔融热是17.1 J/g。因此其结晶度为15.5%。Fig.3（b）是PBST的TGA曲线。由图可知，在100 ℃时，PBST的质量分数在100%左右，说明PBST的含水量和吸水率都极低。PBST55的起始分解温度为312 ℃，在439 ℃时，PBST分解达到平衡，此时PBST的残余量是3.9%。DSC和TGA测试结果表明，PBST具有优异的热稳定性和宽的加工温度范围。

2.3 渗透温度对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响

Fig.4是PBST颗粒的光学图片。由Fig.4（a）和Fig.4（b）可知，PBST颗粒外观呈椭球形，其长轴直径约为5.00 mm、短轴直径约为2.83 mm。

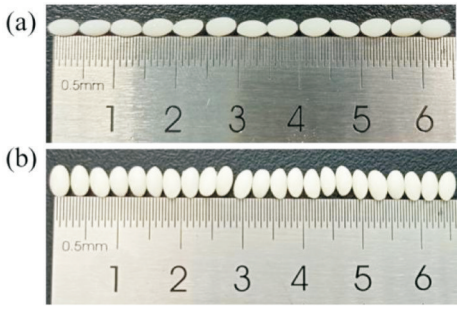


Fig.4 (a) Horizontal and (b) vertical photos of PBST particles

首先，研究了渗透温度对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响。考虑到超临界二氧化碳的超临界温度（31 ℃）、超临界压力（7.38 MPa）和PBST的熔点（118 ℃），将渗透压力固定在12 MPa、渗透时间固定在2 h、渗透温度固定在60~80 ℃范围内。

Fig.5是在不同的渗透温度下得到的PBST发泡颗粒在0 d（刚制备出）和放置1 d的光学图片。由Fig.5可以看出，当渗透温度在60~80 ℃范围内时，PBST发泡颗粒的形态随着渗透温度的增加而增大，所有PBST发泡颗粒的形态饱满。在室温放置1 d后，所有PBST发泡颗粒都有一定的体积收缩。当渗透温度在60~70 ℃范围内时，PBST发泡颗粒放置1 d后的形态仍然饱满。当渗透温度是75 ℃时，PBST发泡颗粒放置1 d后产生了轻微的凹陷变形。当渗透温度是80 ℃时，PBST发泡颗粒放置1 d后出现了严重的干瘪现象。

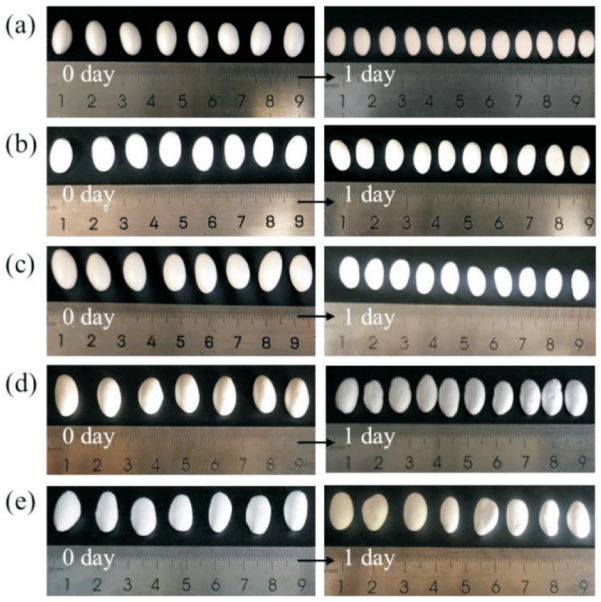


Fig.5 Photos of PBST foamed particles at (a) 60 ℃, (b) 65 ℃, (c) 70 ℃, (d) 75 ℃ and (e) 80 ℃

随后，对不同渗透温度制备的PBST发泡颗粒的密度和发泡倍率进行测定。如Fig.6所示，当渗透

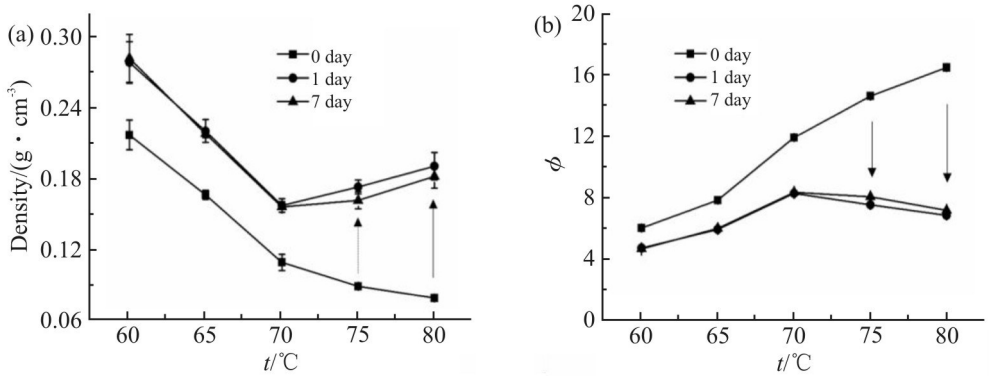


Fig.6 Effect of temperature on (a) density and (b) expansion ratio of PBST foamed particles at the 12 MPa for 2 h

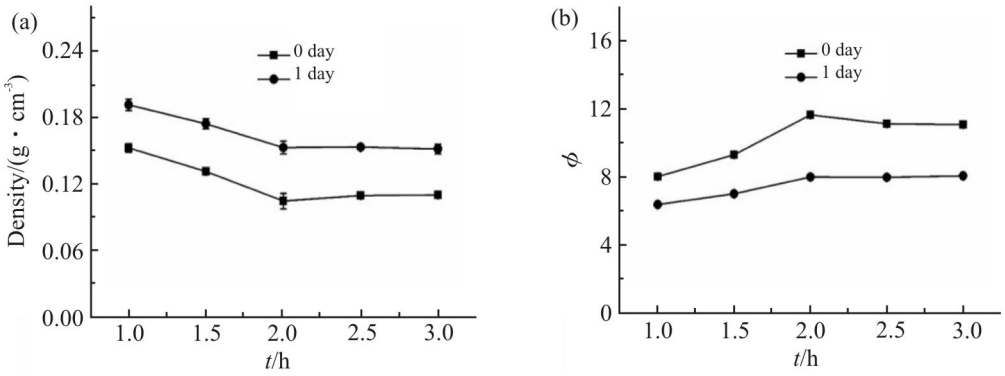


Fig.7 Effect of osmotic time on (a) density and (b) expansion ratio of PBST foamed particles at 70 ℃ and 12 MPa

温度从60 ℃上升到80 ℃时，PBST发泡颗粒的密度从0.217 g/cm^{3}降低到0.078 g/cm^3，发泡倍率从5.92增加到16.42。随着温度升高，超临界CO_2的渗透能力加强，更多的CO_2渗透到PBST颗粒内部形成过饱和二氧化碳气体，卸压后形成更多的气泡核，从而使PBST发泡颗粒的密度更低[14]。同时，由Fig.6可以看出，PBST发泡颗粒在放置1 d后，密度会增加、发泡倍率会减小。这是因为，刚制备出的PBST发泡颗粒的温度比PBST的玻璃化转变温度（-16 ℃）高，PBST发泡颗粒中的PBST链段仍然具有一定的运动能力。在放置过程中，PBST的链段发生运动导致发泡颗粒的体积呈现一定程度的收缩[15]。同时，在70~80 ℃范围内得到的PBST发泡颗粒的密度增加的量和发泡倍率降低的量都比在60~70 ℃范围内的多，这是由于在较高的渗透温度下制备的PBST发泡颗粒在放置过程中发生凹陷变形或干瘪现象所导致的（Fig.5）。继续延长放置时间至7 d，PBST发泡颗粒的密度和发泡倍率都保持不变，说明PBST发泡颗粒在放置1 d后已经达到稳定平衡状态。本实验将PBST发泡颗粒的渗透温度定为70 ℃。

2.4 渗透时间对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响

Fig.7是渗透时间对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响。由Fig.7可知，当CO_2的渗透时间从1 h延长到2 h时，PBST发泡颗粒的密度从0.158 g/cm^{3}降低到0.108 g/cm^3，发泡倍率从8.20增加到11.83倍。这说明随着渗透时间延长，渗透到PBST颗粒中的CO_2的量逐渐增加。继续延长CO_2的渗透时间至3 h，PBST发泡颗粒的密度维持在0.113 g/cm^3，这说明PBST中渗透的CO_2已经达到饱和状态。当渗透时间从1 h延长到2 h时，PBST发泡颗粒在放置1 d后，密度从0.195 g/cm^{3}降低到0.156 g/cm^3，发泡倍率从6.57增加到8.18。当渗透时间从2 h延长到3 h时，PBST发泡颗粒在放置1 d后，密度维持在0.156 g/cm^3，发泡倍率维持在8.18。本实验将渗透时间定为2 h。

2.5 渗透压力对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响

研究了渗透压力对PBST发泡颗粒密度和发泡

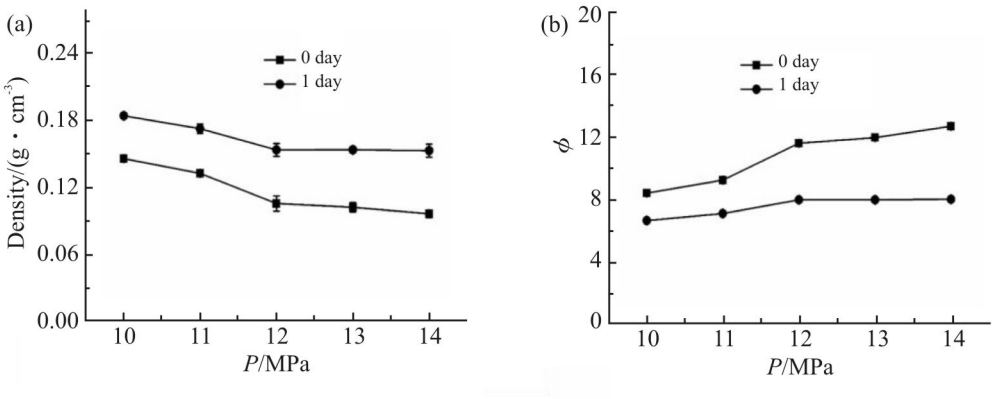


Fig.8 Effect of permeation pressure on (a) density and (b) expansion ratio of PBST foamed particles at 70 ℃ for 2 h

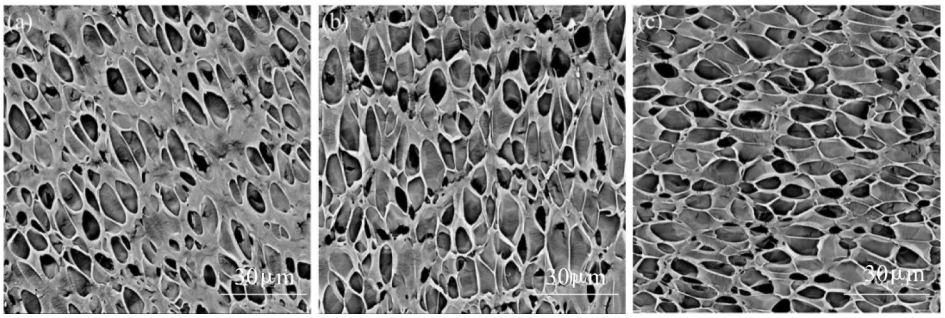


Fig.9 SEM of PBST foamed particles (a) at 60℃, (b) 70℃ and (c) 80 ℃ at 12 MPa for 2 h

倍率的影响。由于超临界CO_2的临界压力为7.38 MPa，因此渗透压力需设置在7.38 MPa以上。如Fig.8所示，当渗透压力从10 MPa增加到14 MPa时，PBST发泡颗粒0 d的密度从0.148 g/cm³降低到0.099 g/cm³，发泡倍率从8.61增加到12.92。随着渗透压力的增大，更多的CO_2被压缩到PBST颗粒中，但是增幅量也随着渗透压力的增加而趋于平缓。PBST发泡颗粒在放置1 d后，密度从0.187 g/cm³降低到0.156 g/cm³，发泡倍率从6.84增加到8.22。但是，压力的增大会增加PBST发泡颗粒的制备成本和安全性。因此，本实验将渗透压力定为12 MPa。

2.6 PBST发泡颗粒的微观泡孔形貌

Fig.9是不同温度下制备的PBST发泡颗粒的SEM图片。由Fig.9可知，PBST发泡颗粒具有明显的泡孔结构，泡孔的平均尺寸在10 μm。

3 结论

本文采用超临界流体釜压发泡技术，成功制备了泡孔尺寸在10 μm左右的生物可降解共聚酯PBST发泡颗粒。本实验详细研究了渗透温度、渗透时间和渗透压力对PBST发泡颗粒密度和发泡倍率的影响。研究结果表明，PBST发泡颗粒的最佳渗透温度是70 ℃，渗透时间是2 h，渗透压力是12 MPa。本工作可为PBST在绿色环保轻量化领域的应用提供实验依据和理论参考。

参考文献：

[1] Huang Q Y, Kimura S, Iwata T. Development of self-degradable aliphatic polyesters by embedding lipases via melt extrusion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190: 109647.

[2] Shang Y, Jiang Z G, Qin Z B. Synthesis, thermal and mechanical properties of novel biobased, biodegradable and double crystalline poly(butylene succinate)- b- poly (butylene sebacate) multiblock copolymers[J]. Polymer, 2021, 214: 123248.

[3] Lončarski M, Prica M, Gvoić V, *et al*. Sorption behavior

of polycyclic aromatic hydrocarbons on biodegradable polylactic acid and various nondegradable microplastics: model fitting and mechanism analysis[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147289.

[4] Delle Chiaie K R, McMahon F R, Williams E J, *et al*. Dual- catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 1450-1453.

[5] Soudmand B H, Shelesh- Nezhad K, Hassanifard S. Toughness evaluation of poly(butylene terephthalate) nanocomposites[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2020, 108: 102662.

[6] 何全金, 王斌榕, 刘涛, 等. 以水为共发泡剂的超临界CO_2发泡制备PEI微孔材料[J].高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 137-142.
He Q J, Wang B R, Liu T, *et al*. Preparation of polyetherimide microporous materials by supercritical CO_2 foaming: inspection on water as co- blowing agent [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34 (5): 137-142.

[7] Abbett K F, Teja A S, Kowalik J, *et al*. Iodine doping of poly(3- undecylbithiophene) and its composites with polystyrene using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 3876-3881.

[8] Chambon P, Cloutet E, Cramail H. Synthesis of core-shell polyurethane- poly (dimethylsiloxane) particles in supercritical carbon dioxide[J]. Macromolecules, 2004, 37: 5856-5859.

[9] Sarver J, Kiran E. Foaming of polymers with carbon dioxide- the year- in- review- 2019[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2021,173: 105166.

[10] 吴东森, 李坤茂, 刘鹏波. 聚乳酸扩链及其超临界二氧化碳微孔发泡[J]. 高分子材料科学与工程, 2015,31(4): 137-141.
Wu D S, Li K M, Liu P B. Chain extended polylactic acid and its microcellular foaming with supercritical CO_2 [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015,31 (4): 137-141.

[11] Du X G, Liu Y Q, Xie, J B, *et al*. Study on extrusion of PTFE/PP assisted by supercritical carbon dioxide[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 2: 35-37.

[12] 郭宝华, 丁慧鸽, 徐晓琳, 等. 生物可降解共聚物聚丁二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)的序列结构及结晶性研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(12): 2312-2316.
Guo B H, Ding H G, Xu X L, *et al*. Studies on the sequence structure and crystallinity of poly(butylene succinate) copolymers with terephthalic acid [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(12): 2312-2316.

[13] 李发学.成纤用生物降解性聚丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二醇酯（PBST）的合成及结构性能研究[D].上海：东华大学，2006.
Li F X. Studies on the synthesis, structure and properties of biodegardable poly(butylene succinate- co- butylene terephthalate)s (PBST) for fiber application[D]. Shanghai: Donghua University, 2006.

[14] 马文良.基于超临界CO_2制备TPU发泡颗粒的机理及设备研究[D].青岛：青岛科技大学，2017.
Ma W L. Study on the mechanism and equipment of TPU foaming particles prepared by supercritical carbon dioxide[D].Qingdao：Qingdao University of Science and Technology, 2017.

[15] 李海燕.基于超临界CO_2阻燃TPU微发泡材料的制备与工艺的研究[D].青岛：青岛科技大学，2017.
Li H Y. Research on preparation and process of flame retardant TPU microcellular foam based on supercritical CO_2[D].Qingdao：Qingdao University of Science and Technology, 2017.

Preparation of Biodegradable Poly (butylene succinate terephthalate) Copolyester Foamed Particles Based on Supercritical Carbon Dioxide Autoclave Foaming Technology

Feng Ji[1], Yan Zhang[1], Weihua Gong[1], Qingyu Yu[2], Junqiu Zhu[1], Jiangbin Guo[1], Shuiyuan Luo[1]

(1.College of Chemical Engineering and Materials, Fujian Engineering and Research Center of Green and Environment-Friendly Functional Footwear Materials, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000,China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350,China)

ABSTRACT: Biodegradable poly (butylene succinate terephthalate) copolyester(PBST) foamed particles were prepared by supercritical carbon dioxide autoclave foaming technology for the first time. ^{1}H-NMR analysis shows that the molar fraction of succinic acid in PBST is 55%. Differential scanning calorimetry results show that the glass transition temperature and melting point of PBST are -16 ℃ and 118 ℃, respectively. Thermogravimetric results show that the decomposition temperature of PBST is 312 ℃. The effects of permeation temperature, permeation time and permeation pressure on the density and expansion ratio of PBST foamed particles were studied. The results shows that when the permeation temperature increases from 60 ℃ to 80 ℃, the density of PBST foamed particles decreases and the expansion ratio increases. When PBST foamed particles are kept for 1 d, the density of PBST foamed particles increases and the expansion ratio of PBST foamed particles decreases. When the storage time is increased to 7 d, the density and expansion ratio remain unchanged; when the permeation time increases from 1 h to 2 h, the density of PBST foamed particles decreases and the expansion ratio increases; when the permeation time increased from 2 h to 3 h, the density and expansion ratio of PBST foamed particles remain unchanged; when the permeation pressure is increased from 10 MPa to 12 MPa, the density of PBST foamed particles decreases and the expansion ratio increases; when the permeation pressure is increased from 12 MPa to 14 MPa, the density and expansion ratio of PBST foamed particles remain unchanged. The optimum permeation temperature, permeation time and permeation pressure of PBST foamed particles are 70 ℃, 2 h, and 12 MPa, respectively. SEM result shows that the average pore size of PBST foamed particles is ca. 10 μm. This work can provide experimental basis and theoretical guidance for the application of PBST in the field of green environmental protection and lightweight.

Keywords: supercritical carbon dioxide; autoclave foaming; biodegradable copolyester; poly (butylene succinate terephthalate) copolyester; foamed particles