

PBAT端羧基产生的原因及其控制方法

王祖芳, 黄 东, 王明亮

(新疆天业(集团)有限公司, 新疆石河子市, 832000)

摘要 本文对生物降解聚酯PBAT切片中端羧基的产生原因进行了深入分析, 确定了主要的影响因素, 通过提高浆料的醇酸比、延长反应时间提高酯化反应的酯化率、降低缩聚反应的温度、确保真空系统完好以及添加羧基消除剂等措施, 可以有效地抑制端羧基的生成, 从而保障PBAT切片产品的品质。

关键词 PBAT; 端羧基; 影响因素; 控制方法

中图分类号: TQ232.4 文献标识码: B

文章编号: 1008-0899(2026)06-0026-02

聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(以下简称“PBAT”)是以精对苯二甲酸(PTA)、己二酸(AA)以及1,4-丁二醇(BDO)作为原料, 在催化剂的作用下, 通过熔融酯化、缩聚、造粒、烘干等工艺制备而成。PBAT兼具PBA与PBT的优异特性, 具有良好的延展性、断裂伸长率、耐热性及抗冲击性等机械性能。同时, 其生物降解性能优异, 在生物降解材料领域备受青睐, 并且在实际应用中表现出色。

PBAT切片的端羧基(-COOH)是分子链两端的官能团, 其含量是衡量产品质量的关键指标, 以mol/t为单位, 直接影响力学性能、加工特性、热稳定性、生物可降解性及熔体流动速率。端羧基含量越高, PBAT结晶度越低, 导致力学性能、热稳定性和耐水解性能下降。因此, 研究其影响因素对提升PBAT产品质量与市场竞争力具有重要意义。

1 PBAT切片中端羧基产生的原因分析

1.1 酯化反应

根据PBAT的酯化反应机理可知, AA中的羟基和PTA中的羟基分别与BDO中的羟基进行酯化反应后脱除小分子H₂O, 从而生成两种不同的酯化物, 即己二酸双羟丁酯(BHAT)和对苯二甲酸双羟丁酯

(BHBT)。

酯化反应的进行程度主要通过酯化率来评估。当酯化率偏低时, 单体AA和PTA在酯化反应时就不能完全反应, 未反应完全的AA或PTA的羧基基团会进入缩聚阶段, 从而使PBAT产品的端羧基含量增加。然而, 若酯化反应的酯化率超过正常水平, 就会减少预聚物中的端羧基含量, 但是酸性的羧基具有催化缩聚反应的作用, 由于羧基含量处于极低水平, 从而导致缩聚反应变得缓慢。除此之外, 随着反应时间的延长, 缩聚反应会和热降解、热氧化反应同时进行, 最终导致难以获得高黏度的产品。因此, 对酯化反应中羧基的含量进行严格控制是极为重要的。

1.2 缩聚反应

缩聚反应是通过增加分子链的长度来实现聚合, 具体的主反应如下: ①对苯二甲酸双羟丁酯发生分子间的缩聚反应, 同时脱除BDO分子, 生成对苯二甲酸双羟丁酯多聚体; ②己二酸双羟丁酯发生分子间的缩聚反应, 同时脱除BDO分子, 生成己二酸双羟丁酯多聚体; ③己二酸双羟丁酯和对苯二甲酸双羟丁酯发生分子间的缩聚反应, 同时脱除BDO分子, 生成混合酸丁二醇酯多聚体; ④多聚体之间发生酯交换反应, 同时脱除BDO分子。在主反应进行的同时, 因物料长时间保持高温状态, 再加上反应釜内搅拌器的搅拌剪切作用, 会促进副反应的发生。这些副反应主要涵盖了热降解、热氧化降解以及酯化等反应。缩聚时的高真空环境使得热氧降解发生的可能性极小, 热降解反应是端羧基产生的主要原因。PBAT的热降解可以分为两种: 一种是

基金项目: 2023年八师中青年科技创新领军人才项目(项目编号: 2023RC06)

作者简介: 王祖芳(1986~), 女, 湖南浏阳人, 本科, 高级工程师, 研究方向: 生物可降解材料新产品与新技术。

链端热降解,另一种是链间热降解。其中链端羟基与酯羰基之间的氢键作用可以促进链端裂解,其反应机理如图1所示:

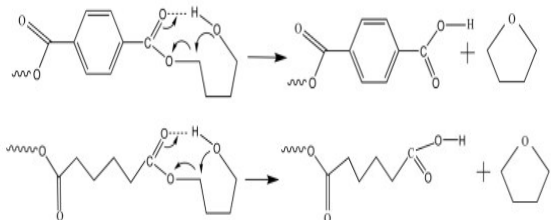


图1 链端羟基生成端羧基和四氢呋喃的副反应机理

由于PBAT生产至终缩聚阶段时已有一定的聚合度,使得链端热降解发生的概率远小于链间热降解。所以缩聚反应阶段最主要的副反应为链间热降解。链间热降解是PBAT分子链间发生 β -C-H转移的副反应,从而形成端羧基和端丁烯基,其反应机理如图2所示:

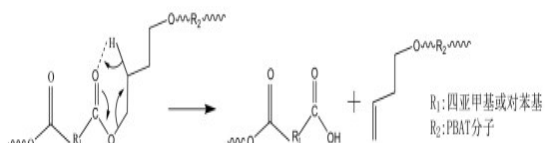


图2 生成端羧基和端丁烯基的副反应机理

2 降低PBAT切片端羧基的控制方法

2.1 酯化未反应完全的端羧基控制

在PBAT切片生产中,端羧基含量随酯化率提升而减少。为保证原料转化率和产品质量,AA与BDO、PTA与BDO的酯化率均需控制在90%以上。提高酯化率可有效控制端羧基含量,工业上主要通过提高醇酸比、适当升高酯化温度、延长酯化反应时间来实现。经二级酯化处理,酯化物端羧基含量可控制在30mol/t左右。

2.2 热降解的控制

热降解一般发生在高温下的缩聚反应中,为了抑制缩聚反应中端羧基的生成,首先,可通过逐步降低终缩聚反应的温度来实现,但需避免因缩聚温度下降过快、反应速率降低,导致PBAT产品分子量不达标或因熔体流动性降低、搅拌器的负荷增加,导致搅拌器机械损坏等情况的发生;其次,通过降低钛系催化剂的活性或用量来降低其对热降解的催化能力,如使用钛系催化剂复配铈系催化剂,或者使用钛酸酯类催化剂与乙二胺四乙酸在碱性条件下配位,降低钛系催化剂的活性。在工业化生产

中,预缩聚物的端羧基含量控制在10mol/t左右,终缩聚物的端羧基含量控制在35mol/t以内,通过调整优化工艺参数甚至可将端羧基含量控制在25mol/t以内。

2.3 热氧降解的控制

缩聚反应需要具备特殊的环境条件,只要有极其微量的空气进入缩聚釜中,就会使得聚合物在高温环境下与空气发生热氧降解反应,从而影响PBAT产品的性能。因此需要定期对预缩釜、终缩釜的焊缝进行检测以保证气密性,避免因真空系统泄漏造成空气进入反应系统,同时也要加强对氮封系统的检查,避免热氧降解的发生。同时,可以添加适量抗氧化剂,其能捕捉缩聚反应过程中产生的自由基,阻止自由基引发的链断裂反应,从而减少因热氧降解产生的端羧基。抗氧化剂的添加量通常为PBAT质量的0.1%~0.3%。

2.4 添加羧基消除剂

当端羧基较高且无法通过工艺调整控制时,可以选择在酯化反应结束后额外添加适量的羧基消除剂,如缩水甘油醚类化合物、多官能团异氰酸酯类化合物、恶唑啉类化合物来消除端羧基。例如,可以添加1,4-丁二醇二缩水甘油醚减少化合物的种类,也可以通过在聚合反应后添加碳化二亚胺类化合物,其双键结构(-N=C=N-)与端羧基形成稳定的尿素结构,从而达到消除端羧基的目的。

3 结论

通过深入分析,PBAT切片的端羧基主要来源于酯化反应不完全和缩聚反应过程中的热降解和热氧化降解等副反应,可以通过提高浆料的醇酸比、延长反应时间提高酯化反应的酯化率、降低缩聚反应的温度、确保真空系统完好以及添加羧基消除剂等措施,有效地抑制端羧基的生成,从而显著提升PBAT切片的品质。

参考文献

- [1] 杨波,陈蓝天.稳定剂在聚酯生产中的应用[J].聚酯工业,2003,(6):5-9.
- [2] 陈建业,余瑾英,陈玮,等.PBT端羧基含量的影响因素及控制方法[J].聚酯工业,2013,26(5):39-40,43.
- [3] 陈建旭,王喜蒙,高梦云,等.一种PBAT树脂的制备方法:CN113667103A[P].2021-11-19.
- [4] 丁建萍,潘哆吉,李鹏,等.低羧基生物降解聚酯及其生产方法:CN103467713B[P].2017-01-25.