

PBAT 合成工艺参数优化及产品性能影响研究

冯佳晋

山西华阳生物降解新材料有限责任公司 山西 阳泉 045200

【摘要】：聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯（PBAT）是一种具有良好生物相容性的含脂类芳烃的共聚材料，其酯化和缩聚过程中的操作条件，将会影响到产物的分子结构和性能。本项目以制备 PBAT 为研究对象，以实验测试为基础，通过实验测试，分析原料配比、反应温区、真空条件、催化体系、后处理过程等因素对 PBAT 的影响规律，提出分段式温度调控、催化体系选择、真空梯度控制、原料预处理及在线监测等多个环节的过程优化实施方案，并构建其与特性粘度、分子量分布、力学和热学等性能指标之间的内在联系，为制备 PBAT 产品提供理论依据。

【关键词】：PBAT；直接酯化缩聚；工艺参数；分子量；可降解聚酯；性能调控

DOI:10.12417/2705-0998.26.13.052

可生物降解材料行业的发展，促使 PBAT 的生产规模不断扩大，而一步酯化熔融缩聚反应是目前的主要工业制备方法。在整个聚合过程中，由酯化预聚、熔融缩聚、熔融缩聚和后处理造粒组成，过程中的细微变化都会引起分子链的增长和副反应程度的改变，进而影响产物的特性粘度、端羧基含量和机械性能等。工业应用中，原材料摩尔配比、分段反应温度、真空度、催化剂体系和停留时间是其关键控制因素，且不同工艺条件下所制得的 PBAT 熔融物的加工适用性和服役性能存在显著差别。同时，通过反应器实验，收集实际过程和产品的相关信息，对 PBAT 的操作过程进行分析，确定可应用的工艺参数优化方法，分析反应过程中各因素对制品的影响，为实际操作提供指导。

1 PBAT 合成工艺现状

1.1 酯化预聚阶段工艺运行

在酯化预聚合过程中，1,4-丁二醇与二元酸酯化，使其脱离反应生成的水，形成小分子量的 PBAT。该方法是在氮气的保护气氛中进行的，通过蒸馏装置将反应生成的水和返回原料进行分离。在此过程中，酯化率是控制合成过程中的关键控制目标，而酯化率的高低将直接影响后续缩聚过程中的分子链生长情况^[1]。在实际的聚合操作中，酸性和醇类的摩尔配比，反应温区，搅拌速度和精馏回流的控制是决定酯化速率的主要因素。为了弥补在高温下的挥发损失，丁二醇的过度使用会导致随后缩聚反应过程中的小分子的脱附速率增大；低温使丁二醇的酯化率下降，而高温则促进了产品的生成。蒸馏系统的操作状况直接影响到水和丁二醇的分离，如果操作不好，将导致反应过程中的单体比例发生偏差。

1.2 熔融缩聚阶段工艺运行

经酯化后，再进行熔体缩聚，使剩余丁二醇在高真空条件下脱离，促使 PBAT 分子链不断增长，从而提高 PBAT 的数均分子量和特性粘度。反应温度、系统真空度、物料停留时间和搅拌剪切速率是影响 PBAT 产品分子质量的关键因素。真空度

不足会阻碍丁二醇的脱离，从而限制 PBAT 相对分子质量的提高；如果停留时间过短，链增长反应不能充分进行，而停留时间过长则可能因热降解导致黏度下降。由于各催化体系的活化温度不同，相应的缩聚温度区间也会有所差异。

1.3 熔体后处理与出料工序工艺运行

将聚合后的 PBAT 熔体进行多段过滤，除去凝胶粒子和不溶性杂质，然后在水下破碎，流化床干燥，制得最终产品。熔体过滤精度、切粒水温、烘干温度、干燥时间对产品的端羧基含量、水分含量、色度指数有直接影响^[2]。熔体在高温条件下与少量氧气接触即会出现氧化变色现象；如果切粒温度控制不当，会引起物料团聚；烘干温度过高会导致产品表面热降解，而烘干后水分含量超标则会降低后续加工的稳定性。

1.4 过程检测的业务运行现状

聚合反应的过程检测包括两种方式：在线实时监测和离线采样检测。采用离线采样法测定特性黏度和端羧基含量，以判定反应终点；对搅拌转矩、釜内温度、真空压力等进行实时监控。转矩的变化是反映熔体黏度的重要指标，但传统的离线测试方法存在取样冷却和样品消解延迟等问题，很难达到在线闭环调节的目的。

2 PBAT 合成工艺参数优化策略

以对苯二甲酸、己二酸和 1,4-丁二醇为单体，通过熔融缩聚，通过熔体过滤、水下切割和干燥等步骤，实现对苯二甲酸、己二酸、1,4-丁二醇等的连续酯化预聚，熔融缩聚，最后通过熔体过滤、水下切割和干燥等工艺制备。建立多个反应器进行实验，并对各实验批进行控制。

表 1 PBAT 聚合釜试验批次工艺条件表

试验批次	酸醇摩尔比	酯化温度℃	缩聚温度℃	体系极限真空 Pa	催化剂类型
S01	1 : 1.30	220	265	80	单组分钛酸四丁酯

S02	1 : 1.35	225	255	60	单组分钛酸 四丁酯
S03	1 : 1.35	225	245	60	钛硅复合催 化剂
S04	1 : 1.40	230	245	50	钛硅复合催 化剂

直接酯化缩聚为研究对象,以聚合过程中的单体配比调控、酯化预聚参数优化、缩聚过程多参数协同调控、催化体系选择优化、后处理过程优化、过程检测闭环等六个方面开展过程优化运行研究。

2.1 单体原料配比精准管控

酸醇摩尔比根据蒸馏装置中丁二醇的实际挥发损失确定,丁二醇的过量比例为1.30~1.40。本项目以对苯二甲酸和己二酸两种二元酸为研究对象,通过调控其添加摩尔比例,保证聚合物链中脂肪族链段和芳香族链段比例的稳定性。在实际操作中,进料前对1,4-丁二醇进行纯度检测,控制总醛和水分等杂质含量。采用蒸馏塔对水和丁二醇进行实时分离,对丁二醇的添加量进行动态调整,补偿高温下的挥发损失,防止系统内摩尔配比与预设值产生偏差^[3]。在缩聚过程中,不宜过度增加丁二醇的过量比例,否则会增加小分子脱除的负荷。

2.2 酯化预聚阶段分段温控优化

通过分步加热法,前期在较低温度下进行己二酸的酯化反应,后期升高温度促进对苯二甲酸的酯化反应,并在整个反应中实现完全封闭的氮环境。初期温区为210~220℃,晚期提高到225~230℃;以酯化率大于95%作为判断酯化终点的依据。在实际操作中,通过优化精馏塔工艺参数实现精确控制,使丁二醇在连续生产过程中顺利回流至反应器。避免反复高温进料,减少四氢呋喃(THF)的生成。对其端羧基进行采样,并与馏分水的总收率进行二次验证,然后转移到缩聚。

2.3 熔融缩聚多参数协同调控

在缩聚反应过程中,通过逐步减压脱除大量丁二醇,然后逐步提高真空度。采用钛-硅复合催化体系时,缩聚温度设定为240~250℃。在此基础上,结合搅拌转矩和离线黏度检测数据,在达到指定转矩范围后适时终止缩聚,避免因长时间加热引起热降解断链。在实际操作中,预缩聚阶段将系统压力从500 Pa逐步降至100 Pa,高真空阶段维持50~80 Pa的极限真空;随着熔融温度的升高,搅拌速度适当提高,保证了熔融物的表层不断更新,有利于小分子的挥发和脱离。定期清洗真空管路,避免低聚物凝结堵塞管线导致真空度下降。

2.4 催化体系选型与添加工艺优化

采用钛-硅复配催化剂代替单组分钛酸四丁酯,可有效降低

聚合过程中的活化温度,抑制高温下的热氧化副反应。催化剂用量以单体质量的0.020%~0.030%为宜,分批加入,其中一部分在酯化阶段添加,其余在缩聚前补加。在实际操作中,将催化剂均匀分散加入反应体系中,减少催化剂局部聚集和过度催化作用,从而有效抑制催化剂的高温分解和凝胶的生成。对催化剂原材料中的杂质进行控制,减少金属元素的引入,保证产品的色度。

2.5 熔体后处理切粒干燥工序优化

缩聚出料熔体采用两段式过滤,第一段为25 μm,第二段为10 μm,用于拦截凝胶粒子和固态杂质。切粒水温控制在50~60℃;干燥采用两段温控,前段温度75℃,后段温度65℃,避免高温下长时间干燥。在实际操作中,出料全程保持惰性气体保护以隔绝氧气,减少熔体与空气接触导致的氧化变色;烘干完毕后采样测定产品水分含量,确保在0.10%以内。烘干结束后,将材料密封存放,使其与外界的气体隔离开来。

2.6 聚合过程闭环检测优化

建立闭环监控系统,实现了实时监控和离线监控的一体化。对搅拌转矩、釜温、真空度和精馏馏出液流速进行了实时测量;采用离线采样方法对样品进行特性黏度和端羧基含量测定。通过离线检测数据构建转矩-特性黏度关系数据库,实现转矩的实时标定。实践操作中,酯化期以酯化率达到终点为判断依据;缩聚阶段,当搅拌转矩达到预设临界值后采样进行离线检测,两项指标均符合要求后方可判定缩聚终点。在生产过程中,要对各批次的配比、温度、真空度、催化剂用量和测试结果进行详细的记载。

3 工艺优化对 PBAT 产品性能的影响

3.1 对特性黏度与分子量分布的作用

聚合物的特性黏度和相对分子量受酸醇摩尔比、缩聚温度、真空度和停留时间等因素共同影响。通过合理的丁二醇配比使酯化率达标,采用高真空缩聚反应以及合适的催化系统,促进了聚合物的高效生长,提高了产品的特性黏度。在优化的合成条件下,酯化期酯化率可达95%,为缩聚阶段的分子链增长提供了充分的活性端基;在缩聚过程中,减少了聚合过程中的热降解副反应,促进了小分子的脱除,提高了产品的数均分子量。在此基础上,进一步减少因高温分解产生的小分子片段,使分子量分布保持在合理范围内,分布较窄。同时,端羧基数也随之降低,表明末端的副反应受到了抑制。

3.2 对产品色相与杂质水平的作用

采用多组分调控方法,降低反应体系的热氧化程度,减少大分子链氧化产生的发色基团。采用两段式精确过滤对聚合反应产生的微小胶体粒子进行阻截;在整个后加工工艺中,采用了惰性气体的保护措施,降低了出料时的氧化变色现象。控制原料杂质,分散投加催化剂,避免因催化剂聚合而导致的炭化

[4]。通过对生产过程进行优化,使最终产品的L值保持在较高水平,并且颗粒中的黑色斑点和凝胶颗粒的数量明显减少,达到了生产过程中对颗粒外形的要求。

3.3 对力学性能指标的作用

聚合物的特性黏度和数均分子量增大,分子链间缠结程度提高,直接体现在拉伸强度和断裂伸长率等力学性能的改善上。采用合适的分子量分布,可获得较好的塑化效果。从表2的测试结果可以看出,通过对原料配比、催化体系和缩聚工艺的全面优选,可以同时提高产品的拉伸强度和断裂伸长率。即利用化学键合技术制备纳米粒子,并通过化学键合作用提高其在加工过程中的稳定性,从而有效地减少加工过程中材料机械性能的下降。

通过调整制备条件,使产品的特性黏度、端羧基含量、分子量分布、力学性能和热性能发生规律性变化。

表2 工艺优化后 PBAT 产品性能实测结果

试验批次	特性黏度 dL/g	端羧基 mol/t	数均分子量 Mn	拉伸强度 MPa	断裂伸长率%
S01	0.94	32	46200	17.3	635
S02	1.10	24	54700	21.5	762
S03	1.23	17	63100	25.8	848
S04	1.26	16	65400	26.4	867

3.4 对热性能与加工适配性的作用

实验结果表明,在不同的条件下,聚合物中脂肪族链段和芳香族链段的序列结构会发生变化,而不同的聚合物的相对分

子质量和末端基团的数量对其熔体的热稳定性有一定的影响。通过对实验结果的分析,获得了端羧基含量较低的PBAT产品,提高了熔体加工过程中的耐热降解性能。通过对聚合物的分子量分布进行合理的调控,使熔融速度的脉动变窄,各批产品的熔融指标更加一致,适用于薄膜吹膜和挤出涂布等生产过程。在热重分析中,PBAT的热分解起始温度保持稳定,同时拓宽了后续加工窗口。

3.5 对批次生产稳定性的作用

精确控制单体配比,分段温控,闭环检测记录,减小各批过程的工艺偏差。各批次的酯化率和缩聚终点的判断条件一致,使催化剂的加入规范化,使后处理工艺的过滤、造粒和干燥工艺的规范化^[5]。在批量连续化生产中,降低了特性黏度、端羧基含量、熔体流动速率和力学性能等指标的批次离散度,提高了产品性能的一致性,减轻了下流企业的批次切换负担,达到了从聚合物到制品品质的平稳传递。

4 结语

以PBAT为研究对象,以单体摩尔配比、酯化分段温区、缩聚真空与温度协同、催化体系、熔体后处理等关键控制目标。通过对原材料配比的精确控制,对酯化预聚过程进行分段升温,对缩聚梯度真空进行控制,对复合催化剂进行优化,对过滤造粒干燥过程进行优化,在线离线闭环监测,实现对整个过程的优化。制备过程中,加工参数的变化会对产品的特性黏度、分子量分布、端羧基含量等产生影响,进而影响产品的色泽、机械性能和热加工稳定性等。整个过程的过程优化都是基于反应器的真实运行,所有的参数均具有可实施性,可为工业化应用提供参考。

参考文献:

- [1] 孙顺平.PBAT 高分子材料的绿色合成与性能改性研究[J].中国石油和化工标准与质量,2025,45(8):79-81.
- [2] 徐文佳,宋晓玲,杨晓倩.真空度对 PBAT 聚酯性能的影响[J].塑料,2024,53(3):79-82+160.
- [3] 王祖芳,黄东,王明亮.生物可降解材料 PBAT 的生产现状及其研究进展[J].辽宁化工,2024,53(3):416-422.
- [4] 赵萌莹.可降解聚酯 PBAT 的合成工艺分析[J].中国石油和化工标准与质量,2024,44(1):147-149.
- [5] 曹杰.全生物降解 PBAT 合成工艺[J].煤炭与化工,2023,46(8):124-129.