

国内聚丁二酸丁二醇酯改性研究进展

陈丽萍^{1,2}, 王煦怡², 张 菁¹, 王晓辉¹, 陈佳月¹, 岳海生^{1,2,*}

(1.四川省纺织科学研究院, 四川 成都 610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室, 四川 成都 610072)

摘要:从聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共聚、共混、PBS/聚乳酸(PLA)复合体系、生物降解和 PBS 纤维研究等方面对国内 PBS 改性研究进行了述评,同时认为 PBS 有良好的发展应用前景。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;聚乳酸;生物降解;共聚;共混

中图分类号: TQ316.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2018)12-0001-06

当今世界,绿色发展理念已成全球共识,具有良好生物降解性能的聚合物材料是近年来高分子材料领域的研究热点。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种由丁二酸和丁二醇通过缩聚反应脱水制得的脂肪族聚酯,外观呈乳白色,无嗅无味,因具有良好的生物相容性和生物可吸收性,易被自然降解为二氧化碳和水,是典型的可完全生物降解材料,具有重要的研究意义。其合成方法主要有熔融缩聚法、溶液聚合法、酯交换法和扩链法^[1-4]。PBS是一种结晶度较高的聚酯,具有良好的力学性能,其力学强度与聚丙烯、聚乙烯等通用塑料相近,可适应注塑、挤出、吹膜和层压等制备工艺,具体性能参数见表1。

表1 PBS和其他通用塑料的性能对比^[5]

项 目	PBS	PLA	PP	HDPE	LDPE
密度/g·cm ⁻³	1.26	1.26	0.91	0.95	0.92
结晶度/%	30~45	—	45	70	40
熔 点/℃	114	170~180	163	129	110
热变形温度/℃	97	55	11	82	49
结晶温度/℃	75	—	-5	115	95
Tg/℃	-32	60~65	-5	-120	-120
分子量 Mn/10 ⁴	5~30	—	6~30	>100	8~20
分子量分布 α	1.2~2.4	—	6.0	7.0	10.0
拉伸强度/MPa	34	40~60	33	28	10
杨氏模量/MPa	441	3000~4000	1090	800	300
断裂伸长率/%	560~600	4~10	500	700	800
Izod 冲击强度/J·m ⁻¹	300	20~60	20	40	>400

由于 PBS 优良的可降解性符合绿色发展的主题,具有很大的市场应用前景,因此人们对其综合性能要求也越来越高,对 PBS 的研究焦点主要集中在改性方

面,并做了大量研究工作,本文主要对近年来我国在 PBS 改性方面的研究进展进行论述。

1 PBS 改性研究

1.1 共聚改性研究

共聚改性是指在 PBS 分子主链上引入其他结构单元来改变其结构,比如引入具有侧链的共聚单元则可减少主链的对称性,从而降低聚合物的结晶性能,提高断裂伸长率和生物降解性。引入的结构单元主要包括芳香族聚酯单元和脂肪族聚酯单元。脂肪族组分可改善其脆性和提高其生物降解性,如乙二醇、丙二酸、己二醇、己二酸等。芳香族组分可提高力学性能和热性能,如对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸等,其缺点是生物降解性能可能下降^[6]。因此,PBS 共聚改性的研究内容主要为分子结构对结晶性能、热性能、降解性能等加工和应用性能的影响。张敏等^[7-8]对 PBS 进行了共聚改性并研究了降解性能。聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸戊二醇酯)(PBS-co-PeD)和聚(丁二酸丁二醇-co-戊二酸丁二醇酯)(PBS-co-GA)两种共聚酯的热稳定性优良,热分解温度均在 300℃ 以上,但结晶度和玻璃化转变温度均下降,PBS-co-GA 的降解性能优于 PBS-co-PeD。该学者还采用多种二醇改性 PBS 合成了碳链长度不同的 PBS 基共聚酯,发现随共聚酯碳链增长,共聚酯降解效果逐步提升,己二醇改性时的降解速率最高,降解率可达 80%,共聚酯分子链越长,产生的低聚物越多,共聚酯热稳定性逐步下降。段荣涛等^[9]采用熔融扩链法制备了高分子量的全生物基 PBS-聚丁二酸异山梨醇酯嵌段共聚酯。该嵌段共聚酯在较高的异山梨醇(Is)含量时仍具有较高的分子量,并保持了 PBS 优异的热稳定性和结晶性能。随着异

收稿日期:2018-11-08;修回日期:2018-11-16

作者简介:陈丽萍(1983-),女,硕士研究生,工程师,主要从事高性能纤维的研究与开发。

* 通信作者:岳海生(1989-),男,硕士研究生,工程师,主要从事高性能纤维的研究与开发,E-mail:yhs198974@163.com。

山梨醇含量的增加,其玻璃化转变温度 T_g 随之升高,当 Is 含量为 60 mol% 时, T_g 高达 68 °C,并且共聚酯的 2 个链段具有很好的相容性,其屈服强度由 35.0 MPa 增至 43.0 MPa。异山梨醇的引入可使 PBS 的力学性能得到明显地提高和调控,随着异山梨醇含量的增加,嵌段共聚酯的拉伸强度先增加后降低,断裂伸长率约是 PBS 的 2 倍。周晓明^[10]采用熔融-溶液两步法合成了聚乙二醇-聚丁二酸丁二醇酯-聚乙二醇(MeOPEG-PBS-PEGOMe)嵌段共聚物,该研究表明 MeOPEG-PBS-PEGOMe 嵌段共聚物中,PEG 链段的引入未改变 PBS 链段的晶体结构,但结晶形态由球晶转变为麦穗状晶体,结晶速率降低,酶降解速率加快。张燕等^[11]以丁二酸、丁二醇、对苯二甲酸二甲酯和硅醇为原料制得了共聚改性 PBS 材料,该共聚物含有具有较高相对分子质量的线形共聚物和少量交联结构聚合物,球晶完善程度下降,结晶度降低,结晶速度和热稳定性提高,拉伸强度提高了 1.4~2.1 倍,冲击强度提高了 4~7 倍,断裂伸长率提高了 2~4 倍,这是由硅段的高柔顺性和 PBT 段的刚性所造成。

1.2 无机材料/PBS 共混体系改性研究

共混改性相比于共聚改性操作简单,方法灵活多变,突破了共聚改性在单体选择上的局限性,是一种有效且经济的改性方法,主要研究集中在添加组分的分散性与界面形态方面。合理选择无机材料与 PBS 共混复合能有效降低 PBS 的成本,提高其耐热性和力学性能。田琴等^[12]以 PBS 为基体,自制有机蒙脱土(OMMT)为填充粒子,乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)作为相容剂,采用熔融共混法制备了一系列不同 EAA 用量的 PBS 复合材料,结果表明 EAA 的添加提高了 PBS 与 OMMT 的相容性和界面结合强度,使其储能模量和力学性能提高,当 EAA 的添加量为 7% 时最优。此外,EAA 还能扩大 OMMT 的片层间距。杨昕等^[13]以石墨烯纳米片(GNPs)和 PBS 为原料,利用自制的超声辅助真空实验装置熔融共混制备了一系列 GNPs/PBS 复合材料。当 GNPs 添加量达到 0.5%、超声功率 300W 时,复合材料的玻璃化转变温度、最大热分解温度、维卡软化点与导热系数与纯 PBS 相比分别提高了 5.4 °C、5.3 °C、12.7 °C 和 1 107.8%,结晶度出现轻微降低。增加超声功率可提高 GNPs 在 PBS 基体中的分散性。孙炳新等^[14]将滑石粉经过钛酸酯偶联剂表面改性后填充到 PBS 基体中发现随着滑石

粉添加量的增加,复合材料的硬度逐渐增强,结晶度逐渐下降,钛酸酯偶联剂能够提升复合材料的界面黏合力并提高力学性能,同时复合材料的热稳定性与滑石粉在 PBS 基体中的分布状态有着密切联系。罗刘闯等^[15]用双十二烷基二甲基溴化胺(DDAB)对氧化石墨烯(GO)修饰后通过溶液复合法制备了 PBS/GO 复合薄膜并对其力学性能、结晶熔融行为和热稳定性进行表征。在 GO 质量分数为 0.1% 时,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率较纯 PBS 分别提高了 37% 和 25%,但是随着 GO 含量的继续增加,其拉伸强度和断裂伸长率会呈现出下降趋势。GO 的加入使 PBS 的熔融温度和结晶温度有所提高,结晶度有所下降,但对 PBS 的热稳定性并无明显影响。

1.3 天然有机材料/PBS 共混体系改性研究

由于现行商业化的 PBS 价格偏高,降解速度在聚酯类生物降解材料中偏慢,PBS 和天然有机材料制备复合材料既能降低成本又具有优良的环保性能。常用工艺有挤出、模压,研究重点在天然材料的预处理、PBS 的界面结合和制备工艺等方向。郭子豪^[16]制备的 PBS/水曲柳木屑复合材料表明,水曲柳木屑和 PBS 界面相容性良好,可提高木塑复合材料力学性能,在木屑含量为 30% 时,复合材料的抗拉强度和抗弯强度可达 74.4 MPa 和 114.4 MPa。其吸水率最高可达 4.5%,抗拉强度和抗弯强度分别降低 32.1% 和 13.4%。付瑶等^[17]在制备 PBS/竹粉复合材料过程中发现 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)偶联剂对竹粉的表面处理效果优于其他偶联剂,与未用偶联剂相比,复合材料的拉伸强度、冲击强度、热变形温度均有小幅提升,弯曲强度提高了 16.3%;当 KH-560 的用量为 5% 时,复合材料的综合性能较好,弯曲强度和弯曲模量分别提高了 47.2% 和 127%,生物降解速率明显大于纯 PBS 树脂。陈杰^[18]利用废弃木薯渣和 PBS 为主要原料,4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯(MDI)为改性剂,制备了可生物降解复合材料,MDI 对木薯渣改性可提高木薯渣在复合材料体系中的分散性以及复合材料的力学强度和生物降解性。岳小鹏^[19]将酯化淀粉(SE)作为界面改性剂应用于木薯渣纤维/PBS 复合材料的合成,SE 的疏水性显著提高,当 SE 用量为 5.0% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度比未处理纤维制备的复合材料分别提高了 52.7%、24.0% 和 30.4%,处理过的纤维与基体之间表

现出更好的相容性。潘庆功等^[20]用锆类偶联剂对植物纤维(PF)进行改性制备了 PBS/PLA/PF 复合材料(MC)。当 PBS/PLA 质量比为 1:1, PF 在全部复合材料中的比例为 0~45% 时,复合材料的冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和硬度均逐步上升并达到最大值,随后下降。偶联剂为 PF 重量的 0.5% 时,复合材料的各项性能指标分别达到最大值,植物纤维自身的含水率对复合材料的力学性能也有较大影响。葛正浩等^[21]利用 120 目秸秆粉、聚乳酸(PLA)、PBS、偶联剂(马来酸酐接枝聚乳酸)、SBS 弹性体、增塑剂(DOP)、硬脂酸锌及润滑剂在高速混炼机中混合均匀后注塑成型制备出可生物降解木塑复合材料,研究了该生物降解木塑复合材料的最佳注塑成型工艺。在注射温度为 178 °C,注射压力为 5 MPa,注射速度为 45% 时,该生物降解木塑复合材料密度相对最小,表观质量和力学性能相对最好。夏胜娟等^[22]制备了棉秆皮纤维(CS-BF)增强 PBS 复合材料,研究了热压工艺对力学性能的影响和复合材料的水降解性能。迟丽萍等^[23]重点研究了椰壳纤维/PBS 复合材料,椰壳纤维含量和偶联剂含量对复合材料的力学性能影响最大。当椰壳纤维含量为 45% 时,复合材料的力学性能最好,偶联剂含量对冲击强度影响不大,但氢氧化钠浓度对冲击强度有一定影响。偶联剂含量增加,纤维-树脂的界面黏结性能提高,材料的力学性能随之提高。殷悦等^[24]首先采用有机酸、甘油与淀粉进行反应挤出制备了热塑性淀粉(TPS),再通过双螺杆挤出制备 TPS/PBS 共混物。结果显示有机酸对于 TPS 的酸解和酯化作用有助于降低 TPS 在 PBS 相中的分散尺寸,并改善 TPS 和 PBS 相容性,从而提高共混物的力学性能。

由于某些天然植物具有特殊的作用,如抑菌等,因此在天然材料与 PBS 共混体系的改性研究中将天然植物提取物与 PBS 复合制备功能复合材料已成为 PBS 改性研究的一个新方向。宋洁^[25-26]研究了天然植物虎杖及其提取物与 PBS 的复合材料,发现虎杖粉末和提取物的添加均对 PBS 的晶型没有影响,且能起到成核剂的作用。PBS/虎杖粉末复合材料的热性能、力学性能均优于 PBS/虎杖提取物复合材料,但其抗菌效果相对于 PBS/虎杖提取物复合材料较差。采用硅烷偶联剂对提取物进行预处理后与 PBS 的相容性更好,复合化其热稳定性、拉伸性能、疏水性均有所提高。张诗嘉等^[27]采用物理共混改性方法制备了 PBS/望江

南提取物复合材料,提取物可显著提高复合材料的弹性模量,对 PBS 的热稳定性则无明显影响,而结晶性能较加入前有所提高,添加 5% 提取物的 PBS 疏水性有所提高,复合材料经角质酶降解 8h 后降解率可达 92.2%,其对金黄色葡萄球菌有明显的抗菌效果,但对大肠杆菌则无明显抗菌效果。宋洁等^[28]在对五倍子粉末/PBS 复合材料(F/PBS)和五倍子提取物/PBS 复合材料(T/PBS)的研究中发现五倍子粉末和提取物的添加对 PBS 的晶型几乎没有影响,小比例添加时均能起到成核剂的作用,五倍子粉末镶嵌在 PBS 当中,而五倍子提取物易产生颗粒状应力集中,使得五倍子粉末/PBS 复合材料的热性能、力学性能均优于五倍子提取物/PBS 复合材料,而五倍子提取物/PBS 复合材料的抗菌性能相对更好。

1.4 PBS/PLA 复合体系改性研究

因聚乳酸(PLA)同样具有良好的生物相容性、生物可降解性和优良的可加工性能,在 PBS 的改性研究中,PBS/PLA 共混体系是一个重要的研究方向,含大量柔性链的 PBS 能改善 PLA 的硬而脆,提高其韧性。PBS/PLA 共混体系以熔融共混为主,研究重点为二者的相容性、结晶性、流变性能以及第三组分对共混体系的影响。酒巧娜等^[29]分别以 PLA、PBS 及改性凹凸棒石黏土为原料,制备出两种新型复合材料时,发现 PBS 的加入量越多,拉伸强度、断裂伸长率变化趋势相似,冲击强度与热变形温度变化趋势略有不同。田伟等^[30]研究制备 PBS 增韧改性的多壁碳纳米管/聚乳酸(MWNTs/PLA)复合材料发现,PBS 添加量对复合材料的性能有显著影响。随 PBS 含量增加,复合材料的电阻率升高,断裂伸长率和冲击强度明显提高,但拉伸强度、弯曲强度和硬度有所降低。当 PBS 含量为 10% 时,复合材料的综合性能最好,并制成了具有一定韧性的导电 3D 打印耗材,实际使用效果良好。苏桂仙等^[31]将 PBS 和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTS)处理后的 nano-SiO₂ 作为改性剂,聚乙烯蜡(PEW)为润滑剂,聚乙二醇(PEG)为增塑剂,采用熔融共混法改性 PLA。结果表明,改性的 nano-SiO₂ 加入量为 1.5 份时,PLA 的综合力学性能最好,其拉伸强度为 63.4 MPa。PBS 和 nano-SiO₂ 的加入并未使 PLA 复合物的热性能和加工性能降低。张力等^[32]在 PLA 与马来酸酐(MAH)熔融过程中添加引发剂过氧化二苯甲酰(BPO),成功制备出 MAH 接枝的 PLA

(PLA-g-MAH),研究了 PLA-g-MAH 作为相容剂对 PLA/PBS/PLA-g-MAH 复合材料性能的影响。PLA-g-MAH 增强了体系的相容性,一定程度上改善了 PLA/PBS 体系的力学性能、热稳定性以及结晶性能。赵芸芳^[33]利用熔融共混法进行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。辜婷^[34]通过熔融共混法制备了 PLA/PBS/多巴胺改性的滑石粉(D-Talc)共混。聚多巴胺包覆在滑石粉表面,不会对其原结构造成破坏,D-Talc 加入后起到成核剂的作用,可明显提高共混试样的结晶速率,并在降温过程中出现明显的结晶峰,试样的起始结晶温度、结晶峰温度与熔融温度均向高温方向移动。随着 D-Talc 含量的增加,共混试样的成核温度、晶体的形成及生长温度均向高温方向移动,黏度随剪切速率的增加而减小,呈现出非牛顿流体的特性。朱大勇等^[35]用熔融共混法制备不同环氧呋喃树脂(FER)含量的 PLA/FER/PBS 共混物,研究了 FER 含量对 PLA/PBS 共混体系的动态流变行为和相容性的影响。FER 能改善 PLA/PBS 共混体系的加工性能,当 FER 含量为 0.3 phr 时 PLA 和 PBS 界面黏附性最佳,具有最为理想的界面相容性,共混物的拉伸强度和冲击强度分别达到最大值 56.9 MPa 和 4.33 kJ/m²,比 PLA/PBS 共混物提高了 11.2% 和 37.0%。赵聪等^[36]将聚多巴胺改性的纳米二氧化硅粒子(D-SiO₂)加入到 PLA/PBS 体系中研究发现,D-SiO₂ 的改善了无机粒子的分散性能,提高了复合材料的结晶度、热稳定性、拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和冲击强度,降低了结晶温度。张也等^[37]以聚己二酸-1,2-丙二醇酯(PPA)为增塑剂,PBS 为增韧剂制备了 PLA/PPA/PBS 薄膜,通过对复合薄膜的力学性能、热性能、流变学特性、撕裂断面形态和光学性能的研究表明,PPA 对 PLA 增塑效果良好,PBS 的加入改善了 PLA 的柔韧性。随着 PBS 含量的增加,复合薄膜的拉伸强度和模量降低,断裂伸长率和撕裂强度增加。与纯 PLA 薄膜比,复合薄膜的透光率和雾度值变化不大,光学性能良好,可以达到大多数包装薄膜的使用要求。徐文华等^[38]通过叶片挤出机对 PLA/PBS 及添加剂进行塑化共混后制备复合增韧体系,研究不同 PLA/PBS 配比、挤出机转速以及添加剂种类对共混物力学性能的影响。随着 PBS 含量的增加,共混物的拉伸强度变化不大,而韧性明显提高;当

叶片挤出机转速为 75 r/min,改性剂邻苯二甲酸二仲辛酯(DCP)质量分数为 0.05%,马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)质量分数为 1.5%时,共混物具有最佳力学性能;PLA 与 PBS 相容性较差,但叶片挤出机提供的拉伸力场迫使分散相分散均匀,尺度较小。唐海龙等^[39]采用基于体积拉伸形变的叶片塑化挤出机与传统单螺杆挤出机分别制备出不同组分的 PLA/PBS 原位增强复合材料。发现与单螺杆挤出机加工的复合材料相比,叶片挤出机加工的复合材料具有更加优异的拉伸、冲击性能和热稳定性,体系中分散相 PLA 取向成为纤维棒状结构,并均匀分散于基体中,体积拉伸形变支配的叶片挤出加工可显著提升复合材料的综合性能。朱大勇等^[40]通过熔融共混法制备了不同含量亚磷酸三苯酯(TPPi)的 TPPi/PLA/PBS 共混物,TPPi 主要作为酯化促进剂参与反应,共混体系的结构基本保持不变,TPPi 的加入未改变共混物的结晶结构。当 TPPi 用量 ≤ 0.4 phr 时,TPPi 的扩链作用使得 PLA 与 PBS 之间的相容性得到一定的改善;随着 TPPi 用量的增加,共混物的拉伸强度和冲击强度呈先增加后减小的趋势,当 TPPi 用量为 0.4 phr 时,分别达到最大值 63.7 MPa 和 4.56 kJ/m²,较 PLA/PBS 共混物分别提高了 24.4% 和 44.3%。贾仕奎^[41]以 PLA 和 PBS 为原料,过氧化二异丙苯(DCP)为增容剂,通过具有“扁平口模”的双螺杆挤出机进行熔融混合,利用热拉-骤冷成型工艺制备了一系列 PLA/PBS 合金,PLA 未改变 PBS 基相的晶型并在 PBS 基体中形成了微纤增强形态,从而使得合金的拉伸强度、弯曲强度与冲击强度分别较纯 PBS 提高了 7.4%、28.9% 和 6.1%。随着 DCP 的加入,PLA 微纤尺度降低且与 PBS 基体界面结合更紧密,当 DCP 的添加量为 0.5% 时,合金的力学性能最佳。

2 生物降解性能研究

改性后的 PBS 制品在自然界中往往降解缓慢且存在特殊性,因此在进行 PBS 及其改性共聚物研发的同时,国内对 PBS 生物降解的重要性开始关注,主要集中在 PBS 的生物堆肥降解、PBS 的微生物降解以及 PBS 降解酶的研究等方面,相关研究领域也取得了一些进展^[42]。孙炳新等^[43]研究了 3-羟基丁酸与 4-羟基丁酸共聚酯 P(3HB-co-4HB)/PBS 共混材料在脂肪酶溶液中的生物降解性能,实验用脂肪酶对 P(3HB-co-

4HB)的降解效果不明显,而对PBS有着较为显著的降解效果,P(3HB-co-4HB)酶解前后球晶的形态基本不变。胡洁^[44]等通过生物降解、热氧化降解和光降解研究了PBS的降解性能。结果表明,PBS薄膜生物降解15d后没有明显变化。PBS塑料在200℃下,热氧化降解36h,分子量减少了约77.6%,在光氧化降解5d后,分子量减少了约98%。

3 PBS 纤维研究

由于PBS的脂肪族聚酯特性,其分子间作用力小、熔点较低、分子量分布较宽、而且热稳定性相对较差,极大地限制了其在纤维领域的开发及应用,至今未见PBS纤维的产业化报道。如能利用PBS制备纤维,一方面可拓展PBS的应用领域,另一方面又可改变目前纤维材料大多为非生物降解材料的现状。

吴红艳^[45]采用静电纺丝工艺制备了PBS/熔喷复合滤材,优化了静电纺丝工艺,制备的PBS纤维平均直径为1 769 nm。阳知乾等^[46]采用PBS对聚甲醛(POM)进行改性,经共混纺丝制得POM/PBS共混纤维,研究了POM/PBS共混体系的流变行为以及共混纤维的热稳定性、结晶结构和力学性能。顾晶君^[47]在实验室制备了PBS初生纤维,但无法进行后牵伸。周邓飞^[48]采用自己合成的PBS树脂进行熔融纺丝,成功制备了PBS预取向丝,纺丝温度为240~260℃,纺丝速度在2 000~2 400 m/min范围。同时,使用热动态热应力仪对PBS预取向丝进行拉伸试验。研究表明PBS的拉伸温度宜控制在90℃以内,拉伸速度在50 m/min以内,拉伸倍数在1.7倍以内时,纤维的热应力较小,拉伸顺利。由于PBS-POY的结晶度较高,内应力较大,丝束抱合性不好,容易散,其后加工难度较大。

4 PBS 应用及展望

数量庞大的难以回收或不可回收的废弃塑料为PBS提供了巨大的产业应用市场。PBS用途极为广泛,可用于包装(包括食品包装、化妆品瓶、药品瓶等)、餐具、一次性医疗用品、农用薄膜、药物缓释材料^[49]、生物医用高分子材料等领域。

目前,PBS的应用主要集中在一次性餐具和食品包装等行业,在生物医学方面的应用大多处于实验室研究阶段。关于PBS纤维的开发尚处于起步阶段,在PBS纤维开发及产业化方面的研究将是一个重要方

向,做好PBS纤维开发工作,将其推广应用到产业用纺织品领域具有十分重要的社会价值。

参考文献:

- [1] YANG J, HAO Q, LIU X, *et al.* Novel biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-cyclic carbonate)s with functionalizable carbonate building blocks. 1. chemical synthesis and their structural and physical characterization [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(1):209-218.
- [2] ISHII M, OKAZAKI M, SHIBASAKI Y, *et al.* Convenient synthesis of aliphatic polyesters by distannoxane-catalyzed polycondensation [J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(4):1 267-1 270.
- [3] LINDSTROM A, AIBERTSSON A C, HAKKARAINEN M. Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2004, 83(3):487-493.
- [4] 许国志,高利斌,杨彪.全生物降解PBS的扩链改性研究[J].*现代塑料加工应用*,2007,19(1):22-25.
- [5] 丁晨.纤维增强聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2014.
- [6] 杨金明,王波,田小燕,等.聚丁二酸丁二酯的研究进展[J].*工程塑料应用*,2015,(2):117-120.
- [7] 张敏,马晓宁,李成涛,等.PBS基共聚酯P(BS-co-PeD)和P(BS-co-GA)的降解差异性研究[J].*陕西科技大学学报*,2018,(2):63-67.
- [8] 张敏,赵冬,李成涛,等.不同主链PBS基共聚酯的酶催化降解及分子模拟[J].*塑料*,2018,(1):13-17.
- [9] 段荣涛,董雪,李德福,等.含异山梨醇的全生物基PBS嵌段共聚酯的制备及性能[J].*高分子学报*,2016,(1):70-77.
- [10] 周晓明,武通浩,陈媛.聚乙二醇-聚丁二酸丁二醇酯-聚乙二醇嵌段共聚物的合成与表征[J].*高分子材料科学与工程*,2018,(1):6-11.
- [11] 张燕,杨杨,王建,等.硅醇和芳香酯共聚改性PBS材料的制备与性能研究[J].*中国塑料*,2017,(11):27-34.
- [12] 田琴,秦舒浩,杨明,等.EAA对PBS/OMMT复合材料结构和性能的影响[J].*工程塑料应用*,2017,45(9):13-17.
- [13] 杨昕,白海清,贾仕奎,等.超声辅助真空作用下石墨烯/PBS复合材料的制备及热性能[J].*塑料工业*,2016,44(8):29-33.
- [14] 孙炳新,韩春阳,张佰清,等.聚丁二酸丁二醇酯滑石粉

- 填充改性研究[J]. 包装工程, 2018, 39(5):105-109.
- [15] 罗刘闯, 杨会歌, 范国超, 等. PBS/氧化石墨烯复合薄膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2017, 38(13):55-59.
- [16] 郭子豪. PBS/水曲柳木屑木塑复合材料制备和吸水性的研究[J]. 功能材料, 2018, 49(3):3 187-3 190.
- [17] 付瑶, 李壮, 曹国喜. PBS/竹粉复合材料的力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, (4):134-136.
- [18] 陈杰. 木薯渣/PBS可生物降解复合材料的制备与性能研究[D]. 南宁:广西大学, 2018.
- [19] 岳小鹏, 刘鹏杰, 雷丹. 酯化淀粉改性木薯渣纤维/PBS复合材料性能研究[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(5):119-125.
- [20] 潘庆功, 刘丰田. PF/PBS/PLA可降解复合材料性能研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2017, 31(6):63-66.
- [21] 葛正浩, 魏悦涵, 司丹鸽, 等. PLA/PBS/秸秆粉可生物降解木塑复合材料制备及性能[J]. 塑料, 2017, (3):18-22.
- [22] 夏胜娟, 杨丹, 马博谋, 等. 棉秆皮纤维增强聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备及降解性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, (3):147-151.
- [23] 迟丽萍, 张婷婷, 谭洪生. 椰壳纤维/PBS可降解复合材料的研究[J]. 上海化工, 2017, 42(5):20-25.
- [24] 殷悦, 曹有名. 有机酸酸化淀粉用于聚丁二酸丁二醇酯/热塑性淀粉共混物的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(11):25-26.
- [25] 宋洁, 张敏, 许小玲, 等. 植物虎杖及其提取物改性PBS的性能对比研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4):7-10.
- [26] 宋洁, 延小雨, 张敏, 等. PBS/天然虎杖提取物复合材料的界面作用及其性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8):13-17.
- [27] 张诗嘉, 张倩楠, 夏依拉·开依赛尔, 等. PBS/望江南提取物抗菌高分子材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2018, (1):27-33.
- [28] 宋洁, 延小雨, 王婷婷, 等. 五倍子/PBS复合材料的性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2016, 34(4):65-70.
- [29] 酒巧娜, 卢玉献. PBS对两种新型聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 山东化工, 2018, 47(18):22-23.
- [30] 田伟, 于文海, 罗鲲, 等. PBS增韧改性MWNTs/PLA导电3D打印耗材的制备及性能[J]. 材料导报, 2018, (31):274-277.
- [31] 苏桂仙, 王佳伟, 李佳, 等. PLA/PBS/Nano-SiO₂制备及性能研究[J]. 唐山师范学院学报, 2017, 39(5):9-12.
- [32] 张力, 赵宇培, 金叶玲, 等. PLA-g-MAH的制备及其对PLA/PBS复合材料性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(2):29-32.
- [33] 赵芸芳. 吹膜级PBS/PLA复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(1):41-44.
- [34] 辜婷, 朱大勇, 郑强, 等. 多巴胺改性滑石粉对聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混体系结晶行为及流变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9):65-71.
- [35] 朱大勇, 辜婷, 于杰, 等. 环氧呋喃树脂反应性增容PLA/PBS共混体系的动态流变学表征[J]. 材料研究学报, 2018, 32(7):547-554.
- [36] 赵聪, 司鹏翔, 杨昆, 等. 聚多巴胺改性纳米二氧化硅对PLA/PBS共混复合材料性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(2):122-125.
- [37] 张也, 张会良, 李义, 等. 可完全生物降解PLA/PPA/PBS薄膜的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2018, (3):78-83.
- [38] 徐文华, 杨智韬, 殷小春, 等. 拉伸形变作用下PLA/PBS增韧共混物力学性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(1):34-38.
- [39] 唐海龙, 陈惠灼, 徐文华, 等. 体积拉伸形变对PLA/PBS共混物结构与性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(7):43-46.
- [40] 朱大勇, 辜婷, 郑强, 等. 亚磷酸三苯酯对聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混体系性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, (4):43-47.
- [41] 贾仕奎, 王忠, 朱艳, 等. 原位增强PLA/PBS合金的微观形态及力学性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(9):32-36.
- [42] 胡雪岩, 毛海龙, 苏婷婷, 等. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)生物降解的研究进展[J]. 微生物学杂志, 2016, 36(4):84-89.
- [43] 孙炳新, 韩春阳, 罗思, 等. P(3HB-co-4HB)/PBS共混材料酶解性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(21):76-80.
- [44] 胡洁, 李东风, 臧红霞, 等. PBS降解塑料降解性能的研究[J]. 化工新型材料, 2016, (3):175-177.
- [45] 吴红艳, 陈振宏, 吕悦慈. 静电纺PBS/熔喷复合滤材的制备及性能表征[J]. 纺织导报, 2017, (9):70-73.
- [46] 阳知乾, 刘建忠, 吕进, 等. POM/PBS共混纤维的结构与性能研究[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(6):17-21.
- [47] 顾晶君. 生物降解性聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚对苯二甲酸-共-丁二酸丁二醇酯(PBST)的性能研究和纤维制备[D]. 上海:东华大学, 2007.
- [48] 周邓飞. 可生物降解PBS的合成及纤维制备[D]. 杭州:浙江理工大学, 2016.
- [49] 常军, 叶芳, 李刚, 等. 含5-FU聚丁二酸丁二酯共聚物的合成及释药性研究[J]. 广州化工, 2016, 44(17):64-65.

而且在视觉上会让人感觉更加炎热,所以浅色的袜子是他们的首要选择;而北方秋冬季节较长,并且冬季较为寒冷,所以中筒袜较为热销,同时颜色较深的袜子会让人感觉更加保暖,而颜色较浅的袜子则会给人清凉的感觉,所以在北方的冬季深颜色的袜子较为好卖,其中加厚的袜子更是深得人心^[4]。

4 结语

如今,服饰种类多种多样,袜子作为服饰的重要组成部分,也有较大的进步与发展,从单一的长袜到现在各种品类的袜子,见证了人类的文明与发展。大多数人对于袜子的认识知之甚微,甚至视而不见,不了解袜子类别也不了解袜子品牌,但是在当下的时尚设计发

展中,袜子的地位越来越重要,很多人都会注重袜子的穿搭,它对于穿着的整体搭配起到画龙点睛的作用。

参考文献:

- [1] 刘佳炎,古长生.当代袜子设计的现状分析与研究[J].时尚设计与工程,2017,10(05):14-20.
- [2] 杨琳.古代袜子考述[J].中国典籍与文化,1999,(3):30-31.
- [3] 刘雪娇,田宝华.抽象图案在袜子中的设计与运用[J].山东纺织科技,2017,(2):27-29.
- [4] 沙伟中.袜品花色效应设计与生产[M].北京:北京纺织工业出版社,1992.
- [5] 郭虹.袜子服用性能评价指标的研究[D].天津:天津工业大学,2006.

Analysis of Contemporary Socks

GU Chang-sheng, LIU Jia-yan

(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: In today's society, people's demands for socks are increasing. People of different ages, genders and occupations had different selection standards for socks. Socks had made great progress and development in variety, texture and function. Development history, variety classification, material texture and consuming object of socks were studied, which could help people understand the classification, materials and adaptability of socks in the market more intuitively.

Key words: socks demand; socks variety; material texture; consuming object

(上接第6页)

Research Progress of Modification of Polybutylene Succinate in China

CHEN Li-ping^{1,2}, WANG Xu-yi², ZHANG Qiang¹,

WANG Xiao-hui¹, CHEN Jia-yue¹, YUE Hai-sheng^{1,2,*}

(1.Sichuan Textile Science Research Institute, Chengdu 610072, China;

2. High-Tech Organic Fiber Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

Abstract: The modification of polybutylene succinate(PBS) in China was reviewed from copolymerization, blending, PBS/PLA composite system, biodegradation and PBS fiber. It was considered that PBS had good development and application prospect.

Key words: polybutylene succinate; polyactic acid; biodegradation; copolymerization; blending

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021