

研究进展

聚丁二酸丁二醇酯的研究与应用进展

崔春娜, 黄继涛

(宁德师范学院, 宁德 352100)

摘要: 从合成工艺、共混、共聚、扩链和复合材料等方面, 介绍了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的研究现状和进展, 对不同的改性方法进行了对比分析。概述了 PBS 主要的应用开发研究, 除了用于医疗、包装和纤维纺丝外, 逐渐在造纸、阻燃、净水等方面扩展, 并提出了 PBS 进一步研究的方向。

关键词: 生物降解塑料; 聚丁二酸丁二醇酯; 扩链剂; 复合材料; 纤维纺丝

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)05-0126-06

Research and Application Progress of Poly (Butylene Succinate)

CUI Chun-na, HUANG Ji-tao

(Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: The study of PBS was reviewed and analyzed, including synthesis method, blending modification, co-polymerization modification, chain extension modification, composites, etc. The application of PBS was summarized, which was extended from medicine packaging and fiber springing to papermaking, flame retardants and water treatment. The development prospect of PBS was also pointed out.

Key words: biodegradable plastic; poly (butylene succinate); chain extender; composite; fiber springing

可生物降解性聚酯作为塑料家族的新品种, 因特有的绿色功能而得以快速发展, 目前已进入实用推广阶段。与天然大分子如淀粉、纤维素等相比, 这类聚酯具有更好的力学性能、易加工性和耐水性等特点, 同时, 通过调节其化学结构还可实现可控降解。PBS 是一种典型的半晶质的热塑性塑料, 拥有良好的加工性能, 如弹性和强度, 是人工合成生物降解材料里应用前景较广阔的一种脂肪族聚酯。

随着应用研究的不断深入, PBS 价格相对较高、结晶度较高、力学加工性能不能满足多方面的应用要求等问题逐渐暴露, 对 PBS 的进一步推广应用产生了一定阻力。笔者对近年来 PBS 的最新研究和应用进展进行了综述, 旨在寻找克服其弊端的有效方法, 总结了可行的研究途径, 指明了加速 PBS 全面工业化生产的最佳研究方向。

1 合成工艺

PBS 自被首次合成至今, 主要的合成工艺^[1]有熔融缩聚法、溶液缩聚法、溶液熔融相结合法、酯交换法、扩连法等。熔融缩聚近年来研究较多, 常用的催化剂^[2-4]有氯化亚锡、钛酸丁酯、异丙氧基钛等, 这些催化剂下 PBS 发生缩聚的温度较高, 并且需要在减压条件下进行, 给工业化生产带来一定阻力。Akinori Takasu 等^[5]用 $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ 或 $[\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3]$ 作催化剂在室温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、减压条件为 $3.99 \times 10^{-2} \sim 3.99\text{ kPa}$ 下反应合成了数均相对分子质量(M_n)为 1 万左右的 PBS。溶液缩聚温度相对较低, 反应时间长, 一般在 10 h 以上, 除了以上常见催化剂外, 目前溶液缩聚主要研究生物催化剂的合成, 其中 Himanshu Azim 等人^[6]用南极假丝酵母中提取的脂肪酶 b 做催化剂合成了 M_n 为 3.5 万左右的 PBS。Yuya Tachibana^[7]等人用农业废纤维

收稿日期: 2011-10-26

基金项目: 宁德师范学院科研项目(2010Y003); 福建省教育厅科技项目(JA11277)

作者简介: 崔春娜(1981—), 女, 山东淄博人, 硕士, 宁德师范学院讲师, 主要从事环境友好材料的开发研究。

做原料经 3 个步骤成功合成了全生物基 PBS, 这为 PBS 的进一步推广提供了有利条件。

2 PBS 的改性

2.1 共混改性

PBS 与天然大分子的共混物具有完全生物降解性, 可以在一定程度上降低造价, 但此类共混物受制于天然材料的性质, 机械性能差。马涛等人^[8]制备的乙酰化淀粉/PBS 共混后材料的拉伸强度、断裂伸长率随 PBS 用量的减少而减小, 共混物体系的拉伸强度从 9.2 MPa 下降到 4.5 MPa。除了淀粉外, PBS 与壳聚糖^[9]、大豆蛋白^[10]的共混也进行了尝试, 原料价格相对偏高。

PBS 与不完全降解塑料共混, 机械性能得到改善, 价格降低, 降解性能随组分添加量的增加而下降。PBS/聚己二酸与对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混后韧性增强^[11], 因为 PBAT 含有苯环的分子链结构使体系结晶性能变差, 结晶度降低, 拉伸强度降低, 但冲击强度和断裂伸长率得到提高, 起到了明显的增韧作用。当 PBAT 质量分数为 20% 时, 与纯 PBS 相比, 断裂伸长率提高了 10 倍, 冲击强度提高了 82%, 拉伸强度降低 6%。共混材料的相容性仍然是技术难题^[12]。

PBS 和 PCL, PLA^[13]等可降解脂肪族聚酯的共混效果良好, 但是此类共混材料成本难以降低。PLA/PBSA^[14]共混材料, PLA 含量增加, 有利于提高材料的模量和拉伸强度; 增加 PBSA 的含量, 可以提高 PLA/PBSA 共混体系的环境生物降解性。用聚己二酸乙二醇酯(PEA)和 PBS 共混^[15], 希望改善产品柔韧性, 可以直接用作纺丝原料, 然而低分子量的 PEA 热稳定性较差, 改性后 PBS 热稳定性不理想。

共混改性简便易实现, 不增加额外的生产加工过程, 具有广泛的适应性。共混材料实现机械性能、降解性能和降低价格的最佳配比还需进一步探索。

2.2 共聚改性

2.2.1 与脂肪族共聚

P(BS-co-HS)共聚物^[16]与 PBS 相比, 拉伸强度显著降低, PBS/HS 为 4/6 时断裂伸长率达 1 221%, 结晶度明显低于 PBS, 其熔点、结晶温度随体系中丁二酸己二醇酯(HS)单元的增加而降低。P(BS-co-DGA)共聚物^[17], 随着二乙醇酸(DGA)物质的量比的增加, 共聚物的屈服应力减小, 但是大多数共聚物都

具有更高的断裂伸长率。聚丁二酸丁二醇/二甘醇嵌段共聚物^[18], 以二甘醇(DEG)为亲水软段, 使共聚物结晶性下降, 亲水性和降解性得到显著改善。

P(BS-co-CHDM)共聚物^[19], 随着立体构型的 1, 4-环己烷二甲醇(CHDM)添加量的增加, 共聚物的结晶度降低, T_g 呈上升趋势, 共聚物 $\tan \delta$ 随之增大, 内耗峰宽逐渐变窄, 当 1, 4-CHDM 添加量为 30% 时, 断裂伸长率达到 1232%。聚丁二酸/甲基丁二酸丁二醇共聚酯(PBSM)^[20], 随着共聚组分含量的增加, 由于共聚组分的介入, 增大了自由体积, 使 T_g 降低; 另一方面, 甲基作为一个小侧基, 其阻碍链段的内旋转作用不明显, 最终的作用结果是 T_g 略有降低, 共聚物 PBSM 的结晶度随 MSA 物质的量分数增加而降低。另外有的侧基还带有亲水性羟基, 如聚(丁二酸丁二醇酯-共-苹果酸丁二醇酯)P(BS-co-BM)、聚(丁二酸丁二醇酯-共-富马酸丁二醇酯)P(BS-co-BF)^[21]等。

总的看来, 添加不同的脂肪族组分主要集中在调节酯键间的亚甲基数, 一般在 2~8 之间, 酯键间的亚甲基数减少, 亲水性和降解性增强, 目前报道的碳原子数最大可达 15 个, 与 ω -十五烷内酯的共聚^[22]; 立体构型或侧基的存在有使 T_g 降低的趋势。PBS 与脂肪族的共聚物大多拉伸强度改善不明显, 断裂伸长率增加, 共聚结晶度降低。

2.2.2 与芳香族酯的共聚

PBST^[23]通过加入硬段对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和 PBS 共聚得到, 断裂强度先随着 PBT 的加入有所增加; 当比例达到一定数值时, 两相的分离逐渐占据主导地位, 结晶度降低、无定形相增加反而降低体系的力学强度。

为了改善 PBS 的热学与力学性能, 调节降解速度, 合成出脂肪族聚酯、芳香族聚酯和 PBS 的三相共聚物, 脂肪族作为软段共聚单体时可以保持其韧性, 芳香族的刚性可以增加聚合物的断裂强度。PBT-co-PBS-b-PEG 嵌段共聚物(PTSG)^[24]增加软段长度及降低硬段含量, 共聚物高分子链的柔韧性及亲水性能有效改善, 材料断裂延伸率及降解速率均随 M_n (PEG)及 PBS 添加比例增加而增大。PBS-co-PES-co-聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共聚物(PBEST)^[25], 综合了 PET 的高拉伸强度和 PBES 的高断裂伸长率, 基本属于硬而韧的类型, 发生的是韧性断裂。

2.3 用扩链剂改性

高分子量的聚合物其熔点相对较高, 耐热性能好

且机械性能也有改善,目前扩链剂不仅用于纯 PBS 提高分子量,还利用扩链剂的活性基团对 PBS 进行共聚扩链改性,效果明显。但常用的扩链剂多有一定毒性,环保有效的扩链剂还有待开发。

用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为扩链剂合成了含 PLLA 和 PBS 链段的聚酯氨酯^[26],通过熔融反应制备了分子量高达 30×10^4 g/mol 的可完全生物降解聚酯氨酯(PEU),PBS 与 PLLA 的共聚能够制备拉伸强度与断裂伸长率优异的聚合物材料。

端羟基 PBS 与低分子量的端羟基聚 L-丙交酯、端羟基聚己内酯和 TDI 进行扩链改性^[27],改善其降解性能与力学性能。实验表明,改变酸醇比例可以控制聚酯分子量,产物结晶度下降,拉伸强度由 21 MPa 提高到 29 MPa,降解性能也得到改善。

液晶单体对苯二甲酸(4,4'-二甲氧酰基)二苯酯(POB)与 PBS 共聚合成含液晶组分的共聚酯^[28],材料韧性提高。分别用 TDI 和 HDI 扩链,断裂伸长率比 PBS 扩大 5 倍。TDI 为芳香族二异氰酸酯,比脂肪族二异氰酸酯刚性大,相同配比的条件下,拉伸强度:TDI 扩链>HDI 扩链;断裂伸长率:HDI 扩链>TDI 扩链。也有人尝试开发了改善 PBS 加工性能的新型扩链剂 2,2'-双(2-噁唑啉)(BOZ)^[29],能对 PBS 增黏,扩链后 PBS 特性黏度由 0.698 dL/g 增加到 1.125 dL/g。

2.4 复合材料

共混材料和 PBS 间的相容性一直是制约选择添加材料的瓶颈;共聚材料需要改变 PBS 的合成路径,而且共聚组分的选择也受到材料性质的限制,主要集中在 C2~C8 的二醇和二酸上。复合材料可以很好地解决相容性和材料选择的问题,并且一般不增加 PBS 额外的生产加工过程,是一个很好的折中办法。目前,关于 PBS 复合材料的报道多是和各种天然高分子复合处理。

利用蒸汽爆破预处理剑麻纤维(SESF)作为增强体,通过模压成型制备成 PBS/SESF 复合材料^[30]。SESF 质量分数为 30%时,复合材料的拉伸强度比纯 PBS 提高了 15.5%,弯曲强度提高了 132.5%,断裂伸长率和冲击强度随着 SESF 质量分数的增加而降低。甘蔗渣纤维(BF)与 PBS 制备复合材料^[31],在温度为 200℃时其拉伸模量比 PBS 纯料的拉伸模量提高了 166%,但 PBS/BF 复合材料的断裂伸长率很小。此类的复合材料还有生物降解黄麻/PBS 复合材

料^[32]等。

PBS/淀粉中加入 PBS-g-MAH 通过“一步法”挤出改善合金材料^[33],当体系中含有 5%接枝物时,不加助剂时合金的拉伸强度提高 68%,冲击强度提高 70%;当 MAH 加入量为 PBS 的 1%时,其拉伸强度提高约 94%,冲击强度提高 143%。弯曲强度、弯曲模量比纯 PBS 增加,但合金的断裂强度、断裂伸长率、冲击强度均比纯 PBS 下降。

2.5 其他

支链的引入可以改变聚合物的黏度,支链 PBS 的动态黏度^[34]在一定频率扫描范围降低,聚合物剪切变稀,枝化后熔体变得不均匀,各向异性变大。还有人制备了 β -环糊精与 PBS 包合物^[35],在 β -环糊精的包裹下 PBS 的结晶和熔融行为几乎消失。另外成核剂对 PBS 结晶性能及力学性能也有影响,成核剂的加入细化了 PBS 球晶尺寸,球晶规整均匀,且结晶温度向高温方向移动,其中 Benla 成核剂^[36]使 PBS 结晶温度移动了 9.16°,成核改性的 PBS 力学性能较纯 PBS 也有所改善,拉伸强度从 30.28 MPa 提高到 39.28 MPa。

3 应用研究

PBS 基材料目前主要应用在包装材料、农林业用品、日用杂品、纺织业、医用制品中等^[37],研究报道集中在医用研究和纤维纺丝上,也有少量纸张处理剂等其它方面的应用研究报道。

PBS/PLA 合金^[38]能够作为胸骨捆扎固定材料,合金对于 L929 细胞具有良好的细胞相容性且无明显细胞毒性,在其表面的繁殖塑料甚至优于医用聚乙烯材料。含有氨基侧链的聚丁二酸天冬氨酸丁二醇共聚酯(P(BS-co-BD))^[39]提高了材料的亲水性,在生物医用材料、药物载体方面有应用价值。

PBS 还可以调控丝素蛋白超细纤维膜形貌及力学性能^[40],利用静电纺丝技术,将具有不同 PBS 质量分数的纺丝溶液制备成超细纤维膜。拉伸破坏应力为 18.6 MPa,小于浇铸膜的拉伸破坏应力为 20.2 MPa;拉伸破坏应变约为 120%,比浇铸膜的拉伸破坏应变增大近 1 倍。通过改变不同的工艺条件控制纤维形态,还可以得到亲水性的纤维膜^[41]。

用 TDI 对 PBS 封端,合成的线性遥爪型纸张增强剂 TDI-PBS^[42]可明显改善纸张的物理性能,干强

度提高了 36%, 湿强度达到原纸的 4 倍, 干湿强度之比达 0.39, 耐破度达到原纸的 1.6 倍。最近有研究表明 PBS 在二氧化硅的协同作用下有阻燃的作用^[43], 另外 PBS 还可做为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中的硝酸盐^[44]等。随着 PBS 研究逐渐深入, 相信其应用范围会越来越广。

4 结语

1) 有关 PBS 合成和降解基础理论的研究还需要加大力度。目前的生产工艺多要求高温高压, 因此研究开发新型催化剂、优化合成工艺仍然是研究重点, 这对实现 PBS 全面工业化生产具有重要意义。2) 化学改性由共聚往复合材料方向转移, 价格低廉、性能优良的可复合材料是未来的主要探索方向; 有效助剂的研究也很重要, 和 PBS 具有相容性的无机填料需要加强研究。3) 对 PBS 聚酯材料的成型加工研究逐渐成为热点, 尤其是机械加工过程中的温度控制、结晶过程调控等, 是除分子量以外对提高 PBS 物理机械性能最经济有效的途径。

我国 PBS 实现工业化生产以后, 应用方面的研究越来越深入, 应用范畴得到了有效开拓, 耗能少, 工艺简单的合成方法还有待于进一步开发。随着技术的成熟和推广, PBS 将以其优势更大范围地取代传统塑料, 推动实现经济的可持续发展。目前提高性能和降低成本仍然是 PBS 改性研究的重点。

参考文献:

- [1] 张昌辉, 赵霞, 黄继涛. PBS 基聚酯合成工艺的研究进展[J]. 塑料, 2008, 37(3): 8—10.
ZHANG Chang-hui, ZHAO Xia, HUANG Ji-tao. Study and Development of the Synthesis Routes for PBS-Base Polyesters[J]. Plastics, 2008, 37(3): 8—10.
- [2] JIN Hyoung-oon, KIM Dduck-ao, LEE Boo-young, et al. Chain Extension and Biodegradation of Poly(butylene Succinate) with Maleic Acid Units[J]. Polymer Physics, 2000, 38: 2240—2246.
- [3] 许晨光, 廖鹰翔. 绿色包装—包装工业可持续发展的必然选择[J]. 包装工程, 2002, 23(4): 141—143.
XU Chen-guang, LIAO Ying-xiang. Green Packaging—an Inevitable Selection of Packaging Industry[J]. Packaging Engineering, 2002, 23(4): 141—143.
- [4] 郭子耕, 苑静. 完全生物降解塑料的发展[J]. 包装工程, 2010, 31(9): 126—130.
- GUO Zi-geng, YUAN Jing. Development of Biodegradable Plastics[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 126—130.
- [5] TAKASU A, LIO Y, OISHI Y, et al. Environmentally Benign Polyester Synthesis by Room Temperature Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acid and Diol[J]. Macromol Ecules, 2005(8): 1048—1052.
- [6] AZIM Himanshu, DEKHTERMAN Alex, JIANG Zhao-zhong, et al. Candida Antarctica Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(11): 3093—3097.
- [7] TACHIBANA Yuya, MASUDA Takashi, FUNABASHI Masahiro, et al. Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(10): 2760—2765.
- [8] 马涛, 于大海. 乙酰化淀粉/PBS 制备生物降解塑料的研究[J]. 食品工业, 2010(2): 4—6.
MA Tao, YU Da-hai. Preparation of Acetylated Starch and PBS Bio-degradable Plastics[J]. The Food Industry, 2010(2): 4—6.
- [9] COUTINHO Anieli F, PSAHKULEVA Iva H, ALVES Catarina M, et al. Effect of Chitosan on the In Vitro Biological Performance of Chitosan—Poly(Butylene Succinate) Blends[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(4): 1139—1145.
- [10] LI Yi-dong, ZENG Jian-bing, LI Wen-da, et al. Rheology, Crystallization and Biodegradability of Blends Based on Soy Protein and Chemically Modified Poly(Butylene Succinate) [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(10): 4817—4825.
- [11] 吕怀兴, 杨彪, 许国志. PBS/PBAT 共混型全生物降解材料的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(8): 18—21.
LU Huai-xing, YANG Biao, XU Guo-zhi. Structure and Property of Fully Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Poly(Butylene Adipate/Terephthalate) (PBS/PBAT) Blends[J]. China Plastics, 2009, 23(8): 18—21.
- [12] IKEHARA Takayuki, KIMURA Hironori, QIU Zhao-bin. Penetrating Spherulitic Growth in Poly(Butylene Adipate-co-butylene Succinate)/Poly(Ethylene Oxide) Blends[J]. Macromolecules, 2005, 38(12): 5104—5108.
- [13] ZENG Jian-bing, LIU Cong, LIU Fang-yang, et al. Miscibility and Crystallization Behaviors of Poly(Butylene Succinate) and Poly(L-lactic Acid) Segments in Their Multiblock Copoly(Ester Urethane) [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(20): 9870—9876.

- [14] 宋存江,陶剑,胡丹,等.生物降解聚酯 PLA/PBSA 共混体系的制备与结构性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(7):137—140.
SONG Cun-jiang, TAO Jian, HU Dan, et al. Structure and Properties of Biodegradable Poly (Lactic Acid) /Poly (Butylene Succinate Adipate) Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(7): 137—140.
- [15] HE Yong, ZHU Bo, KAI Wei-hua, et al. Effects of Crystallization Condition of Poly (Butylene Succinate) Component on the Crystallization of Poly (Ethylene Oxide) Component in Their Miscible Blends [J]. Macromolecules, 2004, 37(21): 8050—8056.
- [16] ZHANG Shi-ping, YANG Jing, LIU Xiao-yun, et al. Synthesis and Characterization of Poly (Butylene Succinate-co-butylene Malate): a New Biodegradable Copolyester Bearing Hydroxyl Pendant Groups [J]. Biomacromolecules, 2003, 4(2): 437—445.
- [17] PAPAGEORGIO George Z, BIKIARIS Dimitrios N. Synthesis, Cocrystallization and Enzymatic Degradation of Novel Poly (Butylene-co-propylene Succinate) Copolymers [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2437—2449.
- [18] 肖峰,王庭慰,丁培,等.生物降解聚丁二酸丁二醇/二甘醇酯的合成与性能研究 [J]. 包装工程, 2011, 32(9): 54—57.
XIAO Feng, WANG Ting-wei, DING Pei, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly (Butylene Succinate-co-diethylene Succinate) [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(9): 54—57.
- [19] 张敏,来水利,宋洁,等.1,4-环己烷二甲醇对可生物降解聚酯 PBS 的共聚改性[J].高等学校化学学报,2008,29(6):1243—1246.
ZHANG Min, LAI Shui-li, SONG Jie, et al. Copolymerization and Modification of Biodegradable Poly (Butylene Succinate) by 1,4-CHDM [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 29(6): 1243—1246.
- [20] 孙元碧,徐军,徐永祥,等.生物可降解聚丁二酸/甲基丁二酸丁二酯系列共聚物的合成和表征[J].高等学校化学学报,2006,27(2):360—364.
SUN Yuan-bi, XU Jun, XU Yong-xiang, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly (Butylene Succinate-co-butylene Methyl Succinate) [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2006, 27(2): 360—364.
- [21] 张世平.具有功能性侧基的脂肪族聚酯的合成与表征[D].西安:西北大学,2003.
ZHANG Shi-ping. Study and Synthesis of the Complexes of Chitosan and Their Derivatives with Zinc [D]. Xi'an: Northwest University, 2003.
- [22] MAZZOCCHETTI Laura, CANDOLA Mariastella S, JIANG Zhao-zhong. Enzymatic Synthesis and Structural and Thermal Properties of Poly(ω -pentadecalactone-co-butylene-co-succinate) [J]. Macromolecules, 2009, 42(20): 7811—7819.
- [23] KUWABARA Kazuhiro, GAN Zhi-hua, NAKAMURA Takashi, et al. Molecular Mobility and Phase Structure of Biodegradable Poly (Butylene Succinate) and Poly (Butylene Succinate-co-butylene Adipate) [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(5): 1095—1100.
- [24] 张勇,冯增国,吴彤,等.不同软段长度 PBT-co-PBS-b-PEG 嵌段共聚物的合成与表征 [J]. 高分子学报, 2003(6): 776—783.
ZHANG Yong, FENG Zeng-guo, WU Tong, et al. Synthesis and Characterization of Poly (Butylene Terephthalate)-co-Poly (Butylenes Succinate)-b-Poly (Ethylene Glycol) Block Copolymers with Different Soft Segment [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(6): 776—783.
- [25] 邓利民. PBS 及其共聚物的合成与表征 [D]. 成都:四川大学,2004.
DENG Li-min. Synthesis and Characterization of PBS and Its Copolymers [D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [26] 曾建兵,李以东,李闻达,等. HDI 作为扩链剂合成含 PLLA 和 PBS 链段的聚酯氨酯 [J]. 高分子学报, 2009(10): 1018—1024.
ZENG Jian-bing, LI Yi-dong, LI Wen-da, et al. Poly (Ester Urethane) Synthesized via Chain Extension of PLLA and PBS Prepolymers Using HDI [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(10): 1018—1024.
- [27] 张贞浴,秦川江,张艳红,等.生物可降解聚丁二酸丁二醇酯的合成及扩链改性[J].黑龙江大学自然科学学报,2005,22(5):642—645.
ZHANG Zhen-yu, QIN Chuan-jiang, ZHANG Yan-hong, et al. Synthesis of Biodegradable Poly (Butylenes Succinate) and Modification by Copolymerizing [J]. Natural Science Journal of Heilongjiang University, 2005, 22(5): 642—645.
- [28] LU Jiao-ming, QIU Zhao-bin, YANG Wan-tai. Effects of Blend Composition and Crystallization Temperature on Unique Crystalline Morphologies of Miscible Poly (Ethylene Succinate) / Poly (Ethylene Oxide) Blends [J]. Macromolecules, 2008, 41(1): 141—148.
- [29] 高利斌,许国志,付婧.全生物降解 PBS 新型扩链剂 BOZ 的合成研究 [J]. 中国塑料, 2006, 20(3): 94—98.
GAO Li-bin, XU Guo-zhi, FU Qian. Synthesis of New Chain Extender BOZ for Biodegradable PBS [J]. China Plastics, 2006, 20(3): 94—98.

- [30] 李展洪,冯彦洪,刘斌,等. PBS/剑麻复合材料制备与性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2010,22(2):1-4.
LI Zhan-hong, FENG Yan-hong, LIU Bin, et al. Research on Properties and Preparation of PBS/Sisal Composites[J]. Modern Plastics and Applications, 2010, 22(2):1-4.
- [32] 曲微微,俞建勇,刘丽芳,等. 可降解黄麻/PBS复合材料的结构与力学性能[J]. 纺织学报,2008,29(8):52-55.
QU Wei-wei, YU Jian-yong, LIU Li-fen, et al. Structures and Mechanical Properties of Biodegradable PBS Composites Reinforced by Jute Fiber [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(8):52-55.
- [33] 酒永斌,姚维尚,王晓青,等. PBS-g-MAH 及 MAH 对 PBS/淀粉合金力学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2006,34(4):36-40.
JIU Yong-bin, YAO Wei-shang, WANG Xiao-qing, et al. Effect of PBS-g-MAH and MAH on Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate) /Starch Composites [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(4):36-40.
- [34] 王妮,张海云,俞建勇,等. 线性 and 枝化聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的流变行为[J]. 西安工程科技学院学报,2007, 21(1):5-9.
WANG Ni, ZHANG Hai-yun, YU Jian-yong, et al. Study on the Rheological Properties of Linear and Branched Poly (Butylene Succinate) [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2007, 21(1):5-9.
- [35] 张恺,张敏,丁芳芳,等. β -环糊精与聚丁二酸丁二醇酯包合物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(2):139-141.
ZHANG Kai, ZHANG Min, DING Fang-fang, et al. Synthesis and Characterization of the Inclusion Aomplex Formed between β -Cyclodextrin and Poly(Butylene Succinate) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(2):139-141.
- [36] 高利斌,陈宇,许国志. 成核剂对 PBS 结晶性能及力学的影响 [J]. 北京工商大学学报(自然科学版),2006,24(2):5-8.
GAO Li-bin, CHEN Yu, XU Guo-zhi. Effects of Nucleating Agent on Crystallizing Properties and Mechanical Properties of PBS[J]. Natural Science Journal of Beijing Technology and Business University, 2006, 24(2):5-8.
- [37] 王军,刘素侠,欧阳平凯. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展 [J]. 化工新型材料,2007,35(10):25-27.
WANG Jun, LIU Su-xia, OUYANG Ping-kai. Recent Research Progresses in Poly (Butanediol Succinate) [J]. New Chemical Materials, 2007, 35(10):25-27.
- [38] 华琨,王小威,张维,等. PBS/PLA 共混材料的制备及其细胞相容性研究[J]. 南方医科大学学报,2010,30(7):1501-1504.
HUA Kun, WANG Xiao-qi, ZHANG Wei, et al. Cyto-compatibility of PBS/PLA Blend as the Sternal Fixation Material [J]. Journal of Southern Medical University, 2010, 30(7):1501-1504.
- [39] CHEN Hong-bing, WANG Xiu-li, ZENG Jian-bing, et al. A Novel Multiblock Poly(Ester Urethane) Based on Poly(Butylene Succinate) and Poly(Ethylene Succinate-co-ethylene Terephthalate) [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(4):2065-2072.
- [40] 王群旺,熊杰,张红萍,等. 聚丁二酸丁二醇酯调控丝素蛋白超细纤维膜形貌及其力学性能[J]. 复合材料学报, 2010,27(5):24-28.
WANG Qun-wang, XIONG Jie, ZHANG Hong-ping, et al. Morphology and Mechanical Properties of Electrospun Silk Fibroin Ultrafine Fibrous Membranes Adjusted and Controlled by PBS [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(5):24-28.
- [41] HE Yong, ZHU Bo, KAI Wei-hua, et al. Nanoscale - Confined and Fractional Crystallization of Poly(Ethylene Oxide) in the Interlamellar Region of Poly (Butylene Succinate) [J]. Macromolecules, 2004, 37(9):3337-3345.
- [42] 张昌辉,夏雷,李新平,等. TDI-聚丁二酸丁二酯的合成及其改善纸张物理性能的研究[J]. 造纸科学与技术, 2009,28(2):37-41.
ZHANG Chang-hui, XIA Lei, LI Xin-ping, et al. Synthesis of TDI-PBS and Its Influence on Physical Properties of Paper [J]. Paper Science & Technology, 2009, 28(2):37-41.
- [43] CHEN Yang-juan, ZHAN Jing, ZHANG Ping, et al. Preparation of Intumescent Flame Retardant Poly (Butylene Succinate) Using Fumed Silica as Synergistic Agent[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(17):8200-8208.
- [44] 周海红,王建龙,赵璇. pH 对以 PBS 为反硝化碳源和生物膜载体去除饮用水源水中硝酸盐的影响[J]. 环境科学,2006,27(2):290-293.
ZHOU Hai-hong, WANG Jian-long, ZHAO Xuan. Denitrification Using PBS as Carbon Source and Biofilm Supporter; Effect of pH[J]. Environmental Science, 2006, 27(2):290-293.