

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.011

PBAT的加工性能与降解性能

王美珍¹, 张玉², 孟兵³, 邓晶晶⁴(1. 成都工贸职业技术学院, 成都市技师学院, 成都 611731; 2. 四川西南航空职业学院, 成都 610400;
3. 成都航空职业技术学院, 成都 610100; 4. 成都产品质量检验研究院有限责任公司, 成都 610100)

摘要: 通过不同加工工艺, 添加不同热稳定剂对聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)进行改性, 研究加工温度、剪切速率(转速)、热稳定剂、碱液降解和堆肥等条件对PBAT的加工性能和降解性能的影响。采用转矩流变仪、熔体流动速率(MFR)仪、差示扫描量热(DSC)仪、扫描电子显微镜(SEM)等对PBAT的加工性能与降解性能进行测试。实验表明, PBAT对加工温度非常敏感, PBAT原料的MFR为8~10 g/10 min, 加工后PBAT的MFR明显升高; 在175 °C为13.8 g/10 min, 比原料提高了38%, 在185 °C和190 °C时已经较原材料显著提高了近100%, 达到了近20 g/10 min。PBAT受剪切速率的影响不如加工温度强, 但PBAT的MFR也是随着加工转速的增加而逐渐上升。流变、MFR、力学性能测试结果表明, 叔丁基对苯二酚(TBHQ), 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、抗氧剂1010和聚碳化二亚胺(PCDI)四种热稳定剂中, PCDI的加入可以有效发挥稳定剂的作用; 其他稳定剂对于PBAT并不能有效发挥稳定作用。DSC结果表明, PCDI的加入对材料的热性能影响不大。碱液降解实验揭示PBAT随着碱液浓度的增加, 降解速率增加, PCDI的加入不影响PBAT降解; 堆肥实验也表明PCDI的加入不影响PBAT的降解, 但PCDI的加入会延长PBAT的降解时间。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 碱液降解; 堆肥实验; 聚碳化二亚胺; 热稳定剂

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0068-07

Processing Performance and Degradability of PBAT

Wang Meizhen¹, Zhang Yu², Meng Bing³, Deng Jingjing⁴(1. Chengdu Industry And Trade College, Chengdu Technician College, Chengdu 611731, China; 2. Sichuan Southwest Vocational College of Civil Aviation, Chengdu 610400, China; 3. Chengdu Aeronautic Polytechnic, Chengdu 610100, China;
4. Chengdu Institute of Product Quality Inspection Co. Ltd., Chengdu 610100, China)

Abstract: Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) was modified by adding different heat stabilizers through different processing techniques, and the effects of processing temperature, shear rate (rotational speed), heat stabilizers, degradation in lye and composting on the processing and degradation performance of PBAT were studied. The processing and degradation properties of PBAT were characterized by torque rheometer, melt flow rate(MFR), differential scanning calorimetry(DSC), scanning electron microscope(SEM) and mechanical properties. The experiment shows that PBAT is very sensitive to processing temperature, because the MFR of PBAT is significantly increased after it was processed. The MFR of pure PBAT is 8-10 g/10 min, but after processed at 175 °C, it is 13.8 g/10 min, which is 38% higher than the raw material. After treated at 185 °C and 190 °C, it is nearly 100% higher than raw PBAT, reaching nearly 20 g/10 min. PBAT is less sensitive to shear rate than processing temperature, but the MFR of PBAT also increases with the increase of processing speed. Torque rheometer, MFR, and mechanical properties show that among the four heat stabilizers of tert-butylhydroquinone(TBHQ), butylated hydroxytoluene(BHT), antioxidant 1010 and polycarbodiimide(PCDI), the addition of PCDI can effectively play the role of stabilizer. Others cannot effectively stabilize PBAT in processing. DSC show that the addition of PCDI has little effect on the thermal performance of PBAT. The lye degradation experiment reveal that the degradation rate of PBAT increase with the increase of lye concentration, and the addition of PCDI could not affect the degradation of PBAT. The compost experiment also show that PCDI could not affect the degradation of PBAT, but PCDI would prolong the degradation time of PBAT.

Keywords: poly(butylene adipate-co-terephthalate); lye degradation; composting experiment; polycarbodiimide; heat stabilizer

通信作者: 邓晶晶, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为聚合物改性及测试分析、锂电材料测试分析

收稿日期: 2023-03-01

引用格式: 王美珍, 张玉, 孟兵, 等. PBAT的加工性能与降解性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 68-74.

Wang Meizhen, Zhang Yu, Meng Bing, et al. Processing performance and degradability of PBAT[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 68-74.

聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)是一种半结晶型聚合物^[1-2],由己二酸丁二酯和对苯二甲酸丁二酯共聚而成,通常结晶温度在110℃附近,结晶度大概为30%,熔点在130℃左右,邵氏硬度>85。作为一种脂肪族-芳香族共聚酯,PBAT既具有芳香族聚酯优良的力学性能—较好的韧性和断裂伸长率、优良的耐热性和抗冲击性,又具有脂肪族聚酯良好的生物降解性能^[1,3-4]。

PBAT的加工性能与低密度聚乙烯相似,目前主要以吹膜的方式将其加工为不同类型的薄膜用作包装袋、垃圾袋、农用地膜,在目前的应用中多通过改性,才能全面满足工程生产过程中的实际需要^[5-6]。PBAT因其较好的韧性和可生物降解性而常用于可生物降解聚合物的增韧。典型的应用是以PBAT改性其他可降解材料如聚乳酸^[7-10]、聚丁二酸丁二酯^[11]、聚甲基乙撑碳酸酯^[12]、聚羟基丁酸戊酸共聚酯^[13]等。但在这些应用中,PBAT的加工温度范围比较宽,因此全面了解PBAT的加工性及热稳定性来提升PBAT性能和扩展其应用范围是必要的。苑仁旭等^[14-15]利用热重分析法研究了PBAT的热稳定性,分析了升温速率对分解行为的影响,失重率对PBAT分解活化能的影响,时间对端羧基和黏度的影响等。但是研究加工过程中,PBAT性能变化及热稳定剂选择的文献比较少。

笔者全面研究PBAT在加工过程中的性能变化,以及热稳剂的选择及其降解特性,以期对PBAT的应用提供指导。

1 实验部分

1.1 主要材料

PBAT:熔体流动速率(MFR)为8~10 g/10 min,杭州鑫富药业股份有限公司;

聚碳化二亚胺(PCDI):工业级,市售;

叔丁基对苯二酚(TBHQ):食品级,广州邦泰食品添加剂有限公司;

2,6-二叔丁基对甲酚(BHT):食品级,德国洋樱有限公司;

四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010):食品级,德国巴斯夫化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:CP224S型,德国SARTORIUS公司;

转矩流变仪:XSS-300型,上海轻机模具厂;

平板硫化仪:YJ66型,成都行发液压有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:XNR-400型,承德金建公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q200型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:WRT-2P型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本电子株式会社;

台式精密万能测验机:ASG-J型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

将PBAT树脂、助剂等在温度45℃、真空度0.06 MPa条件下干燥处理24 h,混合均匀后加入转矩流变仪混炼头中混炼熔融。放入平板硫化仪中进行模压成片,最终获得长10 mm、宽10 mm、厚1 mm的片材。用平板压机压制成100 mm×100 mm×1 mm的测试样,压制条件:温度170℃,压力10 MPa,预热3 min,冷却3 min,并按照要求使用切样机制样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能测试:用哑铃状的复合材料样条进行力学拉伸性能测试。试样的状态调节和实验环境参照GB/T 2918-2018进行,拉伸速率为200 mm/min。

DSC分析:称取样品4~6 mg,置于坩埚中,使用DSC仪进行测试分析,氮气氛围,样品从40℃升温至200℃,升温速率为10℃/min。

TG分析:称取样品5~8 mg,置于坩埚中,使用TG分析仪进行分析测试。氮气氛围,气体流量20 mL/min,样品从30℃升温至400℃,升温速率为10℃/min。

SEM测试:首先将试样放置于液氮中恒温20 min,然后横向脆断,并将断面真空喷金。将喷金脆断断面用SEM观察断面形貌特征。

MFR测试:将熔融混炼后的材料剪切成细小颗粒,使用MFR仪测定材料的MFR。参照ASTM D1238-2004进行测试。测试条件为:温度190℃,载荷2.16 kg,出料口直径2.095 mm,出料口长度8 mm。

降解性:取6个干净的广口瓶,分别配置2,1.5,1,0.5,0.25,0.1 mol/L的NaOH溶液,然后将试样加入装有碱液的广口瓶中,每隔2 d将试样取出用去离子水清洗,用滤纸吸干试样表面的水后将其置于

电热真空干燥箱中在 40 °C 的温度下干燥 48 h, 用电子天平称重。试样降解率用材料的失重率来计算:

$$\text{失重率} \% = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100\%$$

其中: w_t 是试样在降解时间 t 时干燥后的质量, w_0 是试样的初始质量。

堆肥降解: 按照 ISO 20200-2004《受控堆肥条件下材料崩解能力的测定: 实验室条件》中的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 加工温度对 PBAT 性能的影响

图 1 为转速 45 r/min, 不同加工温度条件下 PBAT 在加工过程中扭矩与时间的关系。由图 1 可知, 随着加工温度的升高, PBAT 的熔融过程相对变短并且加料峰值扭矩明显下降, 平衡扭矩则呈现先上升后下降的趋势, 但是其波动的幅度并不显著。

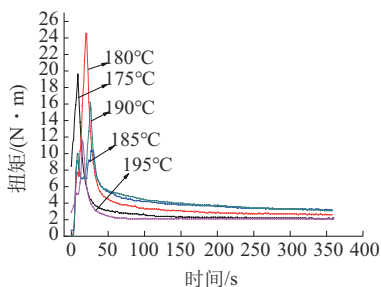


图1 不同加工温度下扭矩与时间的关系

表 1 为不同温度加工过程中 PBAT 的扭矩特殊值。由表 1 可以看到, 随着温度增加, 最大扭矩变小, 但 180 °C 时最大扭矩最高。平衡扭矩在 185 °C 时最高, 195 °C 时最低。185 °C 和 190 °C 时的最小扭矩较为接近, 均在 3.1 ~ 3.2 N·m 之间, 当加工温度升高至 195 °C 时, 最小扭矩降低为 2.1 N·m。结果表明, PBAT 对温度较为敏感, 其塑化时间随着温度的升高逐渐变短, 加工温度在 185 °C 和 190 °C 时, 能够使该材料充分塑化熔融, 在 190 °C 以上时, 该材料的熔体黏度过低, 可能会影响成型。

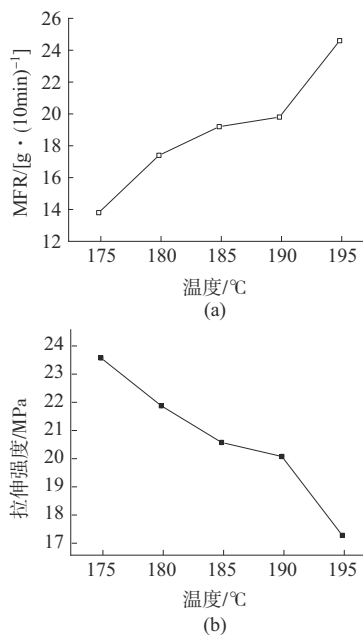
表 1 不同温度加工过程中 PBAT 的扭矩特殊值

温度/°C	加工时间/s	最大扭矩/(N·m)	平衡扭矩/(N·m)	最小扭矩/(N·m)
175	360	19.6	2.3	2.1
180	360	24.6	2.8	2.6
185	360	10.5	3	3.2
190	360	16.2	2.7	3.1
195	360	11.6	2.1	2.1

图 2 为不同加工温度时 PBAT 的 MFR 和拉伸强度。图 2a 为不同加工温度对 PBAT 的 MFR 的影响。

MFR 不仅反映了材料的加工流变性, 也反映了材料分子量。由图 2a 可以看到, 随着加工温度提高, MFR 也随之提高, 到 195 °C 时, MFR 急速变大。PBAT 原料的 MFR 为 8 ~ 10 g/10 min, 加工后材料的 MFR 明显升高, 在 175 °C 为 13.8 g/10 min, 比原料提高了 38%, 在 185 °C 和 190 °C 时已经较原材料显著提高了近 100%, 达到了近 20 g/10 min, 195 °C 时的 MFR 已经达到了 24.6 g/10 min, 提高了近 150%。结果表明, PBAT 对温度非常敏感, 在加工温度下热降解非常厉害, 特别是当温度过高时分子量会急速减小, MFR 会快速增大。因此控制合适的加工温度和加工时间对 PBAT 非常重要, 加工温度最好不超过 190 °C。另外, 选择合适热稳定剂抑制 PBAT 热降解以提高 PBAT 热稳定性也是一个重要研究方向。

图 2b 为不同加工温度对 PBAT 的拉伸强度的影响。随着温度的升高, 材料的拉伸强度逐渐降低。当温度升高至 190 °C 时, PBAT 的拉伸强度降低为原材料 30 MPa 的 67.7%, 即 20.0 MPa, 当温度达到 195 °C 时, 材料的拉伸强度只有 17.2 MPa, 降低了 42.7%, 降幅较大。从不同温度下的拉伸性能来看, 当温度较高时(195 °C), 材料的力学性能下降较大, 这说明材料内部的分子结构发生了变化。这也与前文探讨的在高温条件下进行熔融密炼, 材料的 MFR 较大, 平衡扭矩较小相吻合, 即 PBAT 在温度场的作用下, 发生了降解。



a—MFR; b—拉伸强度

图 2 不同加工温度时 PBAT 的 MFR 和拉伸强度

2.2 加工转速对PBAT性能的影响

表2为不同加工转速时PBAT加工过程中扭矩的特殊值。从表2可以看到,随着加工转速的增加,最大扭矩基本是减小趋势,PBAT在加工过程中达到的平衡扭矩和最小扭矩也逐渐降低。在加工转速相差不大的低转速(45~50 r/min)加工区域和高转速(60~65 r/min)加工区域,其平衡扭矩的相对变化并不明显。随着加工转速的增加,增加了分子间的剪切强度,并且伴随着分子链的断裂和大分子的解缠,导致了平衡扭矩随着加工转速的增加而逐渐降低。

表2 不同加工转速过程中的特殊扭矩值

转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	加工时间/s	最大扭矩/ ($\text{N} \cdot \text{m}$)	平衡扭矩/ ($\text{N} \cdot \text{m}$)	最小扭矩/ ($\text{N} \cdot \text{m}$)
45	360	19.8	2.7	2.4
50	360	22.3	2.7	2.3
55	360	21.7	2.4	2.3
60	360	16.8	2	2
65	360	12.3	1.9	1.8

图3为不同转速时PBAT的MFR和拉伸强度。从图3a可以看出,PBAT材料的MFR基本随着加工转速的增加而逐渐上升,在60 r/min时已经达到22.4 g/10 min,较原材料已经高了近130%,在65 r/min的情况下更是达到了24.7 g/10 min。增加加工转速及剪切速率会使PBAT的分子链出现断裂加剧,再加上温度场的联合作用,使聚合物分子量变得更小,从而使MFR增加。与前面的温度的影响相

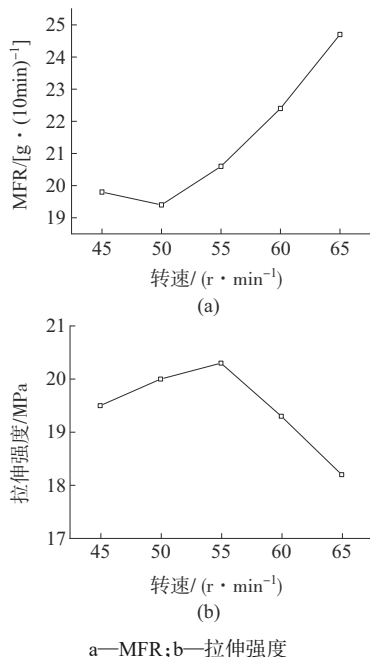


图3 不同转速时PBAT的MFR和拉伸强度

比,PBAT对剪切速率的敏感性要低。

图3b为不同加工转速下PBAT的拉伸强度。从图中可以看出,PBAT的拉伸强度就整体而言是随着加工转速的增加而有所下降,但是在加工转速60 r/min之前,材料拉伸强度的变化其实并不明显,均在19.5~20.3 MPa之间,约为原材料的67.7%,但当加工转速提高至65 r/min时,材料的拉伸强度较之前有明显下降,只有18.2 MPa。材料拉伸强度的降低,与之前探讨的扭矩值以及MFR的变化相吻合。

2.3 热稳定剂的选择

前文已经表明,PBAT在高温加工的过程中,分子量降低非常大,性能下降很多,所以选择合适的热稳定剂对PBAT的加工非常重要。加工过程中常用的热稳定剂是酚类抗氧剂。酚类抗氧剂的官能团种类、数目以及取代位置都会影响其在加工过程中的稳定性作用。TBHQ,BHT、抗氧剂1010均是酚类抗氧剂,都是自由基吸收剂参与抗氧化作用。与TBHQ,BHT不同的是,抗氧剂1010是一种高分子类抗氧剂,耐迁移性毒性较低,广泛应用于聚合物加工。PCDI作为一种抗水解剂,同时也是一种用于涂饰材料的交联剂,本质是一种受阻胺类稳定剂。分子结构中的累积双键 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$,化学性质较为活泼,对含羧基官能团的聚合物来说,能够起到有效的交联作用。

图4为190 °C时,不同稳定剂作用下PBAT在加工过程中扭矩与时间的关系。从图4可以看出,使用BHT作为稳定剂的PBAT试样塑化时间较长,这应该是BHT的熔点(69~71 °C)较低造成的,其他三种试样的塑化时间大致相同。

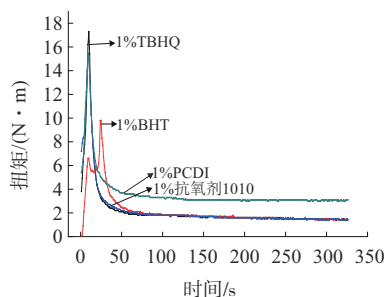


图4 添加不同类型稳定剂的PBAT材料扭矩与时间的关系

表3为不同稳定剂(添加量1%)下PBAT材料加工过程中的扭矩特殊值。从表3可以看到,使用TBHQ,BHT、抗氧剂1010的三种试样的平衡扭矩都为1.6 N·m,远低于使用PCDI作为稳定剂的试样3.1 N·m,甚至比在相同加工条件下不使用任何稳

定剂试样的平衡扭矩值 $2 \text{ N}\cdot\text{m}$ 都还要低。可以看到添加PCDI后PBAT的热稳定性最好。对PCDI而言,在参与PBAT加工过程中,会与酯键断裂生成的羧基发生进一步交联反应,导致分子链的增长或者支链的增加,并且增加了分子链之间的缠结点,从而起到材料加工过程中的稳定作用^[16]。

表3 添加不同稳定剂(1%)时PBAT材料加工过程中的扭矩特殊值

热稳定剂	加工时间/s	最大扭矩/ ($\text{N}\cdot\text{m}$)	平衡扭矩/ ($\text{N}\cdot\text{m}$)	最小扭矩/ ($\text{N}\cdot\text{m}$)
TBHQ	360	15.3	1.6	1.4
BHT	360	17.3	1.6	1.4
抗氧剂1010	360	9.8	1.6	1.3
PCDI	360	15.5	3.1	3

图5为采用四种稳定剂时PBAT材料的MFR值及拉伸强度。由图5a可以发现,添加TBHQ,BHT和抗氧剂1010的PBAT试样,其MFR非常大,均在 $60 \text{ g}/10 \text{ min}$ 以上,最高的甚至达到了 $72 \text{ g}/10 \text{ min}$,而添加PCDI的PBAT试样MFR为 $25 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。MFR的实验结果直接解释了实验过程当中熔体黏度低、呈现剪切变稀的原因。MFR的急剧升高侧面反映了PBAT的分子量降低的程度比较大,这可能是由于所添加的稳定剂并没有发挥其作用,甚至一定程度上促进了材料的降解,导致大分子链段的断裂,并且这种促进作用可能会引发一系列的连锁反应,使得材料整体分子量降低。而在PCDI的作用下,材料的MFR虽然有所提高,但变化不剧烈,这说明

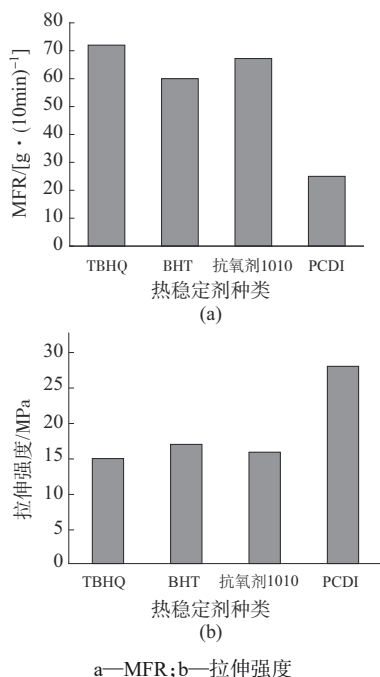


图5 不同稳定剂作用下PBAT材料的MFR及拉伸强度

PCDI在加工过程中起到了稳定作用,使得大分子链段的断裂得到了有效控制,因此PCDI是较为合适的稳定剂选择。

图5b为转速 $55 \text{ r}/\text{min}$, 温度 185°C 时,采用四种稳定剂作用时PBAT材料的拉伸强度。由图5b可知,使用TBHQ,BHT以及抗氧剂1010的PBAT试样拉伸强度分别为 $14.8, 16.8, 15.7 \text{ MPa}$,都仅有PBAT原材料(30 MPa)的50%左右,降幅非常明显。添加PCDI的PBAT试样拉伸强度为 27.8 MPa ,达到了原材料的92.7%。拉伸强度更为直接地体现了PBAT材料的降解情况,添加前三种稳定剂的PBAT试样发生了明显降解,并且降解程度非常大。上述结果表明,PCDI在PBAT加工过程中有着明显的稳定作用,而其他三种稳定剂作用并不明显,拉伸强度结果也与之之前加工扭矩与MFR的结果一致。

2.4 DSC分析

图6为 190°C , $60 \text{ r}/\text{min}$ 加工条件下添加1%PCDI稳定剂的PBAT和纯PBAT的升温曲线。从热流曲线来看,熔融峰并没有出现明显偏移,只是添加了PCDI试样的热流绝对值明显高于纯PBAT。

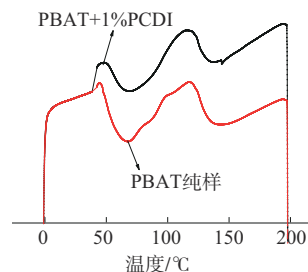


图6 纯PBAT与添加1%PCDI的PBAT的DSC曲线

表4是添加了1%PCDI的PBAT升温过程中的DSC参数以及结晶度。

表4 添加1%PCDI的PBAT的DSC参数及结晶度

材料	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBAT/1%PCDI	45.47	116.54	11.65	9.17
纯PBAT	44.23	116.66	8.673	11.8

注: T_m 为熔融峰温度; ΔH_m 为熔融焓; X_c 为结晶度。

由表4可知,添加了PCDI后,PBAT的玻璃化转变温度(T_g)有 1.2°C 的增加,但结晶度(X_c)有所下降,为9.17%。添加PCDI后,PCDI能与PBAT分子间形成了一定的交联,分子间的缠结增加,物理网状结构更加复杂,因此在熔融过程中热流的绝对值相对高一些。交联物理网络限制了分子链段的运动,破坏了PBAT分子的规整性,使得 T_g 提高,结晶速率变

缓, X_c 下降。

2.5 降解性能

图7是添加了1%PCDI的PBAT材料在2, 1.5, 1, 0.5, 0.25, 0.1 mol/L NaOH溶液中的降解率。图7显示, 实验所用碱液的浓度越高, 试样的降解速率也越快, 0.1 mol/L的NaOH溶液中35 d也没有大的变化, 当其浓度为0.5 mol/L和2 mol/L时, 20 d后, PBAT分别降解了约28%和95%。这可以解释为: PBAT中酯键的断键过程遵循可逆反应的规律, 试样在降解过程中生成羧基和羟基, 碱液能够与降解产物发生化学反应, 催化反应向生成羧基和羟基的反向进行, 碱液浓度越大, 与产物反应速率越快, 断键的反应速率就越快。PBAT在碱液中降解说明在添加了PCDI后, 材料依旧能够保证其降解性能。

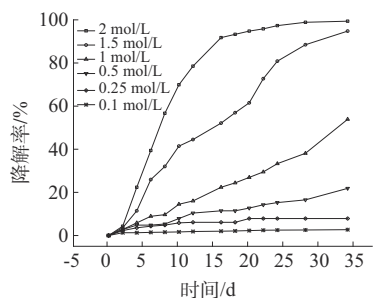


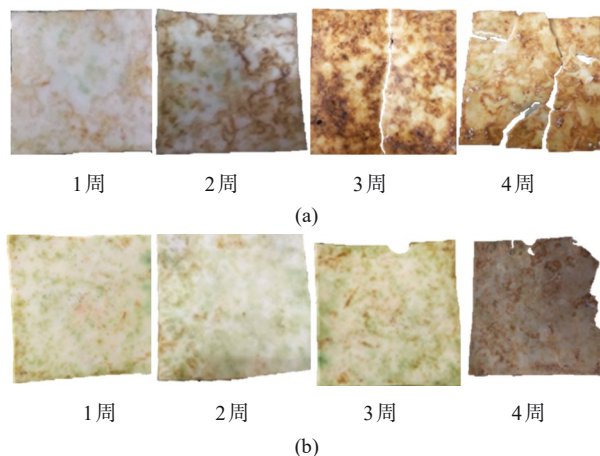
图7 添加PCDI的PBAT在不同浓度NaOH溶液中的降解率

2.6 堆肥降解

选取有盖且密封性能好的乐扣保鲜盒作为堆肥容器, 堆肥容器尺寸为30 cm×20 cm×10 cm, 堆肥箱两侧中央开有直径为5 mm的圆孔, 圆孔与箱底的距离为6.5 cm。为保证试验期间堆肥容器内外空气流通, 整个堆肥过程应保持圆孔通畅, 不被杂物阻挡。堆肥原料配方为: 木屑180 g、紫花苜蓿兔饲料135 g、鸡粪肥45 g、玉米淀粉45 g、蔗糖22.5 g、玉米籽油18 g、尿素4.5 g、蒸馏水135 mL。将各原料按配方加入高速混合机混合均匀后倒入堆肥箱, 将试样埋入堆肥, 盖上密封盖。将堆肥箱放置于电热鼓风干燥箱中, 温度设置为(58±2) °C。每周取出试样进行观察测试后, 再次埋入堆肥继续堆肥降解。

图8是PBAT, PBAT/1%PCDI生物堆肥降解图。纯PBAT堆肥一周后试样表面出现绿色霉斑, 局部变黄, 到第二周变黄的部位增大, 经历3周的受控堆肥后, 材料表面出现裂痕, 4周后裂纹扩大, 材料分裂成碎片。添加1%PCDI的PBAT材料堆肥后, 可以看到其1~3周的变黄速度明显比纯PBAT的慢, 在第四周开始出现崩坏。PCDI的加入在早期可以

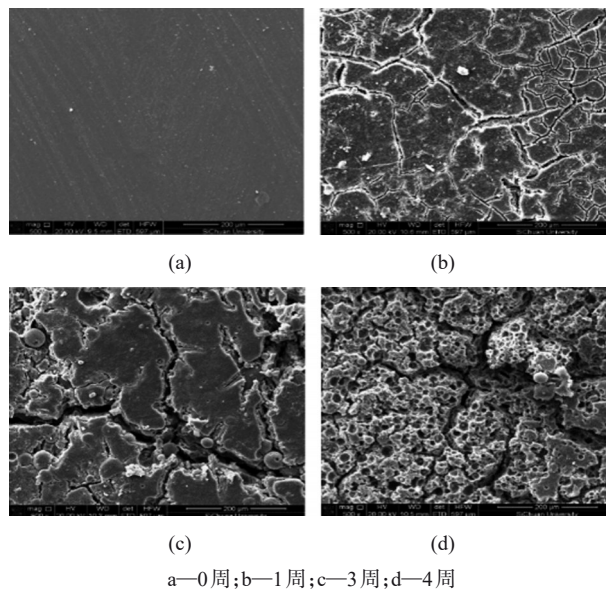
提高PBAT的耐候性, 但不影响PBAT的堆肥降解, 这与碱液降解的结论一致。



a—纯PBAT; b—PBAT/1%PCDI材料

图8 PBAT共混物生物堆肥降解图

图9是PBAT/1%PCDI堆肥生物降解后试样表面的微观照片。如图9所示, 添加1%PCDI的PBAT试样在经历1周的受控堆肥后, 材料表面开始有少量裂纹出现; 随着受控堆肥过程的继续进行, PBAT材料表面裂纹的数量和密度均增加, 少数裂纹发展为较浅的沟壑; 当受控堆肥进行到第3周时, 材料表面较浅的沟壑进一步发展为较深的沟壑; 经历4周的受控堆肥后, PBAT材料表面在微生物的侵蚀作用下出现大量而密集的孔洞。



a—0周; b—1周; c—3周; d—4周

图9 PBAT/1%PCDI材料堆肥生物降解微观结构变化

3 结论

(1) PBAT在加工过程中对于温度非常敏感。随着温度的上升, 材料的MFR逐渐上升, 拉伸强度发生大幅下降。PBAT受加工转速(剪切速率)的影

响相对于温度的要小一些,随着加工转速的提高,材料的MFR逐渐上升,拉伸强度也随之降低,但是幅度并不明显,材料的热性能也变化较小。

(2) TBHQ、BHT、抗氧化剂1010和PCDI四种热稳定剂中,PCDI的加入可以有效发挥稳定剂的作用,即在保证PBAT分子量降低到适宜涂覆的条件下,同时能够保证材料的使用性能不受较大影响,其他稳定剂对于PBAT加工体系并不能有效发挥稳定作用。DSC分析表明,PCDI的加入对PBAT材料的热性能影响不大。

(3) 碱液降解实验表明PCDI的加入不影响PBAT的降解性能,随着碱液浓度增加,PBAT的降解速度越快,0.1 mol/L NaOH溶液中35 d也没有大变化,当NaOH溶液浓度为0.5 mol/L和2 mol/L时,20 d后,PBAT分别降解了约28%和95%。堆肥降解实验表明PBAT经过四周后,发生破碎降解,加入PCDI后,降解速度变慢一些,到第五周后,发生了轻微破碎,PCDI具有一定PBAT水解降解的能力。

参考文献

- [1] Burford T, Rieg W, Madbouly S. Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [J]. *Physical Sciences Reviews*, 2021[2023-02-14]. DOI:10.1515/psr-2020-0078.
- [2] 徐延勤,朱晓梅,郭靖,等. X射线衍射法测定PBAT聚酯的结晶度[J]. *聚酯工业*, 2022, 35(6):37-39.
Xu Yanqin, Zhu Xiaomei, Guo Jing, et al. The crystallinity of PBAT polyester was determined by X-ray diffraction[J]. *Polyester Industry*, 2022, 35(6):37-39.
- [3] Ferreira F V, Cividanes L S, Gouveia R F, et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(s2):E7-E15.
- [4] Signori F, Coltelli M B, Bronco S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(1):74-82.
- [5] Jiao Jian, Zhang Xiangbin, Huang Xianbo. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate) - PBAT[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1):19-26.
- [6] 杨尚山,尚鹏鹏,徐静,等. 可生物降解PBAT/PLA/生物质垃圾袋的制备和表征[J]. *中国塑料*, 2022, 36(11):127-132.
Yang Shangshan, Shang Pengpeng, Xu Jing, et al. Preparation and characterizations of biodegradable PBAT/PLA/biomass garbage bags[J]. *China Plastics*, 2022, 36(11):127-132.
- [7] 赵海鹏,胡顺朋,李桂丽,等. 铝酸酯偶联剂增容增塑聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯/聚乳酸共混体系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11):34-40.
Zhao Haipeng, Hu Shunpeng, Li Guili, et al. Poly(adipate butylene-to-terephthalate)/poly(lactic acid)blend system with aluminate coupling agent[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(11):34-40.
- [8] 尹远,余月红,吴晓如. PLA/PBAT双向拉伸薄膜的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(10):25-29.
Yin Yuan, Yu Yuehong, Wu Xiaoru. Preparation and properties of PLA/PBAT biaxially oriented films[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(10):25-29.
- [9] 史鹏伟,郭品强,汤俊杰. 高环氧基功能聚合物对PBAT/PLA复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(7):140-146, 153.
Shi Pengwei, Guo Pinqiang, Tang Junjie. Influence of high epoxy groups functional polymer on the properties of pbat/pla composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):140-146, 153.
- [10] 李博,李娟,周万维,等. 碳酸钙对PBAT/PLA复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):136-140.
Li Bo, Li Juan, Zhou Wanwei, et al. Effect of calcium carbonate on properties of PBAT/PLA composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):136-140.
- [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.
Lyu Huaixing, Yang Biao, Xu Guozhi. Preparation and properties of fully biodegradable poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate terephthalate) blends[J]. *China Plastics*, 2009, 23(8):18-21.
- [12] 王秋艳,许国志,翁云宣. PPC/PBAT生物降解材料热性能和力学性能的研究[J]. *塑料科技*, 2011, 39(6):51-54.
Wang Qiuyan, Xu Guozhi, Weng Yunxuan. Research on thermal and mechanical properties of PPC/PBAT biodegradable material [J]. *Plastics Science and Technology*, 2011, 39(6):51-54.
- [13] 欧阳春发,贾润萍,王霞,等. PHBV/PBAT混物形态与性能研究[J]. *中国塑料*, 2008, 22(6):44-48.
Ouyang Chunfa, Jia Runping, Wang Xia, et al. Morphology and properties of PHBV/PBAT blends[J]. *China Plastics*, 2008, 22(6):44-48.
- [14] 苑仁旭,陈颖华,徐依斌,等. 扩链聚对苯二甲酸丁二醇-co-聚己二酸丁二醇酯的合成及表征[J]. *聚酯工业*, 2013, 26(1):16-20.
Yuan Renxu, Chen Yinghua, Xu Yibin, et al. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)[J]. *Polyester Industry*, 2013, 26(1):16-20.
- [15] 苑仁旭,徐依斌,麦堪成. 生物降解聚对苯二甲酸丁二醇酯-co-聚己二酸丁二醇酯的热分解行为研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(12):73-77.
Yuan Renxu, Xu Yibin, Mai Kancheng. Investigation of thermal degradation behavior of biodegradable PBAT[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(12):73-77.
- [16] 李岩,李积德,柴生勇,等. 聚合型碳化二亚胺抗水解剂的合成与表征及其在PBAT材料中的抗水解研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(7):127-130, 143.
Li Yan, Li Jide, Chai Shengyong, et al. The synthesis and characterization of polycarbodiimide and its hydrolysis resistance application in PBAT[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(7):127-130, 143.