

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.019

聚丁二酸丁二酯切片的储存稳定性

尉犇^{1,2}, 丁波娜^{1,2}, 张须臻^{1,2}, 查全亮³, 徐双喜³, 王秀华^{1,2}

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312030;
3. 绍兴格莱博新材料有限公司, 浙江绍兴 312030)

摘要: 为了探讨在工业化仓储条件下, 生物可降解聚酯——聚丁二酸丁二酯(PBS)的分子量、低聚物含量、切片可加工性能的变化规律, 以 PBS 切片为研究对象, 选择真空干燥和鼓风干燥两种干燥方式, 避光自然吸湿、真空日晒和真空避光三种储存方式对样品进行干燥和长期储存。系统分析了不同干燥及储存条件对 PBS 特性黏度、熔体流动性、含水率及低聚物含量的影响。结果表明, 与真空干燥相比, 鼓风干燥方式可以更快地干燥 PBS 样品, 在干燥 24 h 时含水率已降至 2.45%, 且样品特性黏度下降较少, 熔体流动速率未有显著增加。各储存条件下, 随着储存时间的延长, 样品内可挥发物含量均有增加。对于黏均分子量, 真空日晒对 PBS 样品分子量的影响显著强于避光自然吸湿。短期储存 PBS 样品(21 d 及以内), 真空避光保存可以更好地保持 PBS 原有的分子量、熔体流动速率, 且能有效降低 PBS 切片中低聚物的析出。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 可降解聚酯; 仓储条件; 含水率; 稳定性

中图分类号: TQ340.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0131-08

Storage stability of polybutylene succinate chips

WEI Ben^{1,2}, DING Bona^{1,2}, ZHANG Xuzhen^{1,2}, ZHA Quanliang³, XU Shuangxi³, WANG Xiuhua^{1,2}

(1. National and Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Modern Textile Technology Innovation Center, Shaoxing 312030, China;
3. Shaoxing Global Chemical Fiber Co., Ltd., Shaoxing 312030, China)

Abstract : In order to explore the change pattern of molecular weight, oligomer content, and chip processability of biodegradable polyester polybutylene succinate (PBS) under industrialized storage conditions, two drying modes of vacuum drying and blast drying, and three storage modes of avoid light and absorb moisture naturally, vacuum sun exposure and vacuum light avoidance were chosen to dry and store the samples for a long period of time, with the PBS chips as the research object. The effects of different drying and storage conditions on the intrinsic viscosity, melt flow, water content and oligomer content of PBS were systematically analyzed. The results show that compared with the vacuum drying, the blast drying method can dry the PBS chips more quickly, and the water content has been reduced to 2.45% at 24 h. The decrease of the characteristic viscosity of the samples is small, and the melt flow index do not increase significantly. The content of volatiles within the samples increase with increasing storage time for each storage condition. For viscous average molecular weight molecular weights, the effect of vacuum sun exposure on the molecular weight of the PBS chips is significantly stronger than that of avoid light and absorb moisture naturally. Short-term storage of PBS chips (21 days or less), vacuum light avoidance can better maintain the original molecular weight and melt flow index of PBS, and can effectively reduce the precipitation of oligomers in PBS chips.

Keywords : polybutylene succinate ; degradable polyester ; storage condition ; moisture content ; stability

塑料废弃物污染已成为世界性环保问题, 随着世界各国推动“限塑”“禁塑”政策法规的不断深入, 研究和开发可降解塑料来代替普通石油基塑料制品成为解决塑料废弃物污染的重要手段之一^[1-3]。

通信作者: 张须臻, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为差异性纤维的制备、生物可降解材料的改性及应用等

收稿日期: 2024-04-02

引用格式: 尉犇, 丁波娜, 张须臻, 等. 聚丁二酸丁二酯切片的储存稳定性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 131-138.

WEI Ben, DING Bona, ZHANG Xuzhen, et al. Storage stability of polybutylene succinate chips[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 131-138.

聚丁二酸丁二酯(PBS)是由1,4-丁二酸和1,4-丁二醇两种单体经过酯化-缩聚反应合成的一种生物可降解高聚物,其中两种单体都可以取自生物质资源^[4]。近年来,PBS因具有良好的力学性能、延展性、韧性、抗冲击性和较高的热变形温度(>90℃)受到广泛的关注^[5-6]。然而,PBS良好的生物可降解性能使其切片或制品在仓储过程中容易水解^[7],导致力学性能衰退,严重影响PBS商品化稳定应用。

生物可降解聚酯的降解主要分为前期长链断链降解和后期生物菌类酶解小分子化两个阶段^[8]。在上述的降解过程中材料发生的力学性能衰减主要源于前期的长链断链降解,因此如何预防在仓储阶段发生的各种水解、热降解、光降解等反应,成为当前亟待解决的问题。

脂肪族聚酯的结构稳定性除了取决于分子量、化学结构以及结晶度等聚合物本身的性质以外,还与湿度、光照、温度等环境因素密切相关^[9]。研究发现,提高温度可以有效加速可降解聚合物的降解速率^[10]。含水量的增加也会加快降解速率,酯基与水接触,然后发生解聚,是PBS聚酯降解的主要原因^[11]。除此之外,在自然环境中,光照也会影响可降解材料的降解速率,光氧化促进了聚合物的碎裂,导致更大的暴露表面积,这有利于进一步引发水解^[12]。此外,为防止高温熔融加工下的水解,聚酯材料在仓储、熔体制备前均需进行各种条件下的干燥处理^[13],该干燥过程中的水分去除速率、温度也会对材料的结构产生影响。

然而,现有研究大多是针对PBS在土壤中的降解因素及降解速率调控的研究,对仓储条件下PBS的降解跟踪研究较少。为此,笔者选取商业化PBS为原料,在特定干燥和储存条件下对其进行处理,并跟踪监测切片各项结构性能指标,分析不同干燥条件以及储存条件对PBS切片稳定性和加工性能的影响,为优化PBS储存条件、减少PBS储存过程中的降解提供必要的理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS切片(特性黏度 $\eta=1.3364\text{ dL/g}$,数均分子量 $M_n=65\,794\text{ g/mol}$),绍兴格莱博新材料有限公司;

苯酚:纯度99%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

1,1,2,2-四氯乙烷:纯度98%,上海阿拉丁科技

股份有限公司;

二氯甲烷:纯度99%,上海展云化工有限公司;

环己烷:纯度99.5%,上海阿拉丁科技股份有限公司;

四氢呋喃:HPLC级,纯度 $\geq 99.9\%$,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

鼓风干燥箱:DHG-9203A,上海精宏实验设备有限公司;

真空干燥箱:DZF-6020,上海精宏实验设备有限公司;

电子天平:AB265-S,瑞士梅特勒托利多公司;

自动黏度测试仪:IVS400-2,杭州中旺科技有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:T400C,上海千实精密机电科技有限公司;

双柱毛细管流变仪:RH7,德国耐驰仪器制造有限公司;

压差法水分测定装置:SF-1,上海思尔达科学仪器有限公司;

超高效聚合物色谱仪(APC)-多角度激光光散射仪(MALLS)-示差折光检测器(RID)联用:Acquity APC,美国Waters公司;

超高效聚合物色谱仪(APC)-光电二极管阵列检测器(PDA)联用:Acquity APC,美国Waters公司。

1.3 试样制备

PBS样品的处理条件:对初始状态下的PBS切片进行分组,分别予以不同的干燥条件以及储存条件处理。

方案一:将样品置于鼓风干燥箱中,温度为75℃,时间为12,24,48 h。

方案二:将样品置于真空干燥箱中,温度为75℃,时间为12,24,48 h。

方案三:将样品避光自然吸湿48 h之后再分别在鼓风75℃、真空75℃条件下干燥12,24,48 h。

方案四:将样品分别在避光自然吸湿、真空日晒、真空避光3种条件下进行存放处理,时间为7,14,21,28 d。

1.4 测试与表征

含水率测试:采用压差法水分测定装置测试样品的含水量。按GB/T 12006.2-2009的压力测量法测量,试样量为0.5 g,加热装置温度为80℃。

特性黏度测试:采用自动黏度测试仪测试样品的特性黏度。根据GB/T 14190-2017,溶剂选用苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比50:50),称样量为0.100 0~0.105 0 g,溶剂25 mL,60 °C加热使样品完全溶解后,在温度为25 °C下进行测试。

分子量测试:采用APC-MALLS-RID联用,对聚合物分子量进行测试。以5 mmol/L的三氟乙酸钠/六氟异丙醇为流动相和溶剂。进行测试的样品质量浓度为2 mg/mL,流出速度为0.4 mL/min,测试温度为25 °C,采用RID,标准样为窄分布聚甲基丙烯酸甲酯。

MFR测试:根据GB/T 3682.1-2018进行MFR测试。测试温度为190 °C,经过1 min的预热,在2.16 kg的载荷下对切片进行测试,每个样测试5次,结果取平均值。

毛细流变性能测试:采用双柱毛细管流变仪的剪切模块测试制备样品的毛细流变性能。试样在高压毛细管流变仪中进行测试,口模直径为1.0 mm。将干燥过的试样加入料筒,经过一次预压(压力为0.1 MPa)和一次预热(3 min)后开始剪切流变测试。测试温度为190 °C,剪切速率为500~5 000 s⁻¹。

切片失重率测试:采用称重法得到切片,即样品初始的质量与干燥处理后的质量,由公式(1)计算失重率。

$$C_0 = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为PBS的切片失重率,单位%; m_0 为PBS样品的初始质量,单位mg; m_1 为处理后PBS的质量,单位mg。

低聚物组分测试:采用APC-PDA联用,对低聚物中各组分含量进行测试。以色谱级四氢呋喃为流动相和溶剂,进行测试的样品质量浓度为4 mg/mL,流出速度为0.8 mL/min,标准样为窄分布聚甲基丙烯酸甲酯,分子量检测范围为200~5 000 g/mol,PDA吸收波长为210 nm。

低聚物含量测试:采用YY/T 1776-2021测试,以二氯甲烷溶解-环己烷沉淀方法进行低聚物提取。将1 g干燥PBS切片在10 mL二氯甲烷中搅拌1 h,然后将20 mL环己烷加入溶液中,使PBS析出,然后彻底干燥。采用称重法得到样品溶解前的总质量与最终萃取和干燥后的聚合物质量,由公式(2)计算低聚物含量。

$$w_0 = \frac{(m'_0 - m'_1)}{m'_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_0 为PBS中低聚物的质量分数,单位%; m'_0 为用于提取的PBS样品的原始质量,单位mg; m'_1 为沉淀析出并干燥后剩余PBS的质量,单位mg。

2 结果与讨论

2.1 干燥条件对PBS性能的影响

2.1.1 含水率分析

聚酯切片中的水分含量对其性能和加工有着重要影响^[14]。当切片中含水率过高时,在仓储过程或熔融加工过程中容易引发聚酯高分子的水解断链,使得分子量降低、可加工性能变差。图1为PBS样品在干燥前后含水率的变化,由图1可知,未经干燥的样品含水率为25.36%,远高于常规聚酯加工含水率的要求,无法进行熔融加工,因此在进行加工之前需要对样品进行干燥处理。随着干燥时间的延长,两种干燥处理后的PBS切片含水率均有显著下降。其中干燥时间为24 h及以内时,鼓风干燥处理后样品含水率相对于真空干燥更低;当干燥24 h时,PBS切片含水率已降至2.45%;继续延长干燥时间(≥ 48 h)时,真空干燥处理后的样品含水率更低。这说明鼓风干燥因具有流动性^[15]可以更加快速有效地去除PBS样品中的游离水,而真空干燥对于去除样品中的结合水更为有效。

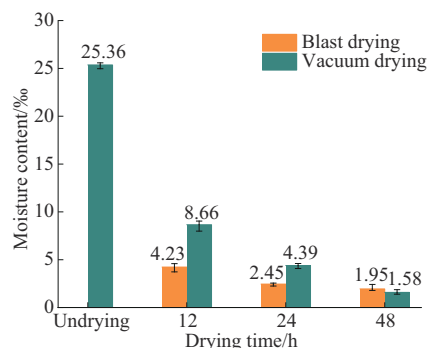


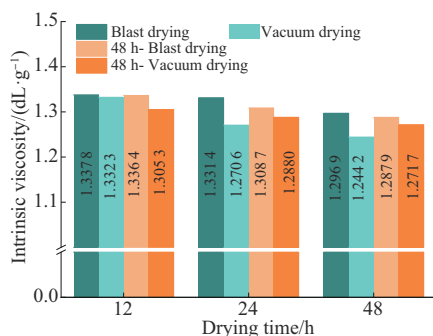
图1 不同干燥条件下随着干燥时间的增加含水率的变化

Fig. 1 Changes in moisture content with increasing drying time under different drying conditions

2.1.2 特性黏度与分子量变化及关系

不同干燥方式(鼓风干燥、真空干燥、避光自然吸湿48 h后鼓风干燥和避光自然吸湿48 h后真空干燥)下,PBS样品的特性黏度(η)变化如图2所示。当干燥时间延长时,不同条件下干燥的样品 η 均有持续下降的变化趋势。在干燥时间为12 h时,避光自然吸湿48 h后,再真空干燥得到的样品的 η 值相

对其他3种干燥方式更低,为1.305 3 dL/g,说明在避光自然吸湿后再进行真空干燥对PBS样品的 η 产生的影响更显著。随着干燥时间的增加,直接鼓风干燥后测得的PBS样品 η 下降最少,从1.337 8 dL/g下降到1.296 9 dL/g;而直接真空干燥后测得的PBS样品 η 下降最多,从1.332 3 dL/g下降到1.244 2 dL/g。相对于鼓风干燥,真空干燥对PBS样品 η 的影响更为明显,这是由于当大量游离水存在的情况下,真空干燥对于干燥切片的效果不佳,大量游离水的存在会在高温干燥过程中引起聚酯分子主链的水解断链^[16],导致PBS样品分子量的下降。



Note: 48 h is drying after avoid light and absorb moisture naturally for 48 h.

图2 不同干燥方式下特性黏度的变化

Fig. 2 Changes in intrinsic viscosity under different drying methods

采用APC-MALLS-RID对不同干燥处理后的PBS样品进行分子量测试,得到经过干燥后的PBS的 M_n ,重均分子量 M_w 以及分子量分布 M_w/M_n 见表1。由表1可得,经过不同干燥条件处理后得到的PBS样品的 M_n , M_w 和 η 均成正相关关系,且聚合物的 M_n , M_w 和 η 都随干燥时间的延长而有不同程度的降低。与此同时,各样品的分子量分布维持在1.088~1.113范围内,说明在长周期的干燥过程中,PBS切片中各分子量级的分子链均有相似的水解现象发生。

研究表明,当聚合物、溶剂和温度确定以后, η

表1 不同干燥条件处理后PBS样品的分子量及其 η

Tab. 1 Molar mass and η of PBS samples treated under different drying conditions

Sample	$M_n/(\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w/(\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	M_w/M_n	$\eta/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
V-12 h	6.579	7.185	1.092	1.332 3
V-24 h	5.353	5.826	1.088	1.270 6
V-48 h	5.257	5.790	1.102	1.244 2
B-12 h	6.507	7.145	1.113	1.337 8
B-24 h	5.675	6.319	1.098	1.331 4
B-48 h	5.447	6.000	1.102	1.296 9

Notes: B is blast drying; V is vacuum drying.

与分子量的关系符合Mark-Houwink非线性方程^[17]。因此可以根据表1数据,以 $\lg \eta$ 对黏均分子量 $\lg M_\eta$ 作图,得到 η 与分子量的关系见图3。其中直线为各数据点的拟合直线,其线性相关系数 $R^2=0.985 5$ 。此直线的方程见式(3)。

$$\lg \eta = 0.8324 \lg M_\eta - 3.8318 \quad (3)$$

线性柔性链聚合物分子链在良溶剂中舒展, α 值接近于0.8^[18],且线性相关系数接近于1,由此验证了结果的准确性。

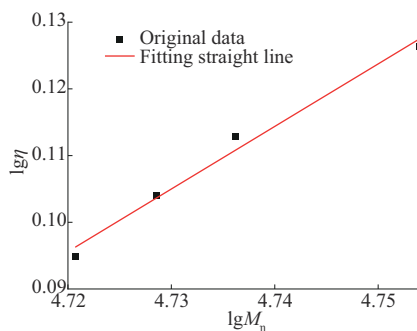


图3 $\lg \eta$ - $\lg M_\eta$ 图

Fig. 3 Figure of $\lg \eta$ - $\lg M_\eta$

2.1.3 MFR分析

为了探究存放处理后PBS样品的流动性,在190℃温度下对样品进行MFR测试。图4为不同干燥方式处理后得到的PBS样品的MFR。从图4可以看出,随着干燥时间的延长,各干燥样品的MFR逐步递增,与上述分子量降低的规律相对应。其中,经相同的时间干燥后,真空干燥处理后样品的MFR最高,真空干燥48 h后PBS样品的MFR是84.91 g/10 min。与真空干燥处理相比,鼓风干燥条件下MFR变化更微弱。鼓风干燥处理12 h至48 h,样品的MFR仅增加了4.769 g/10 min,远低于真空干燥增加的17.536 g/10 min,这说明鼓风干燥更能有效保持PBS样品原有的熔融流动性能。与含水

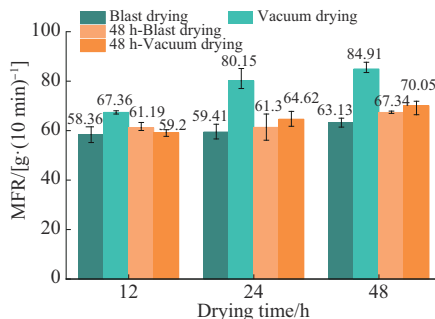


图4 不同干燥时间和干燥方式对PBS的MFR的影响

Fig. 4 Effect of different drying times and drying methods on MFR of PBS

率测试结果相对照,可知PBS样品的MFR与含水率成正相关。此外,随着干燥时间的增加,直接干燥后的PBS样品MFR增加的幅度大于经过48 h避光自然吸湿后再进行干燥得到的PBS样品。这说明48 h避光自然吸湿处理,弱化了干燥时间对PBS样品流动性能的影响。

2.1.4 毛细流变分析

针对PBS熔体流变行为的毛细流变测试,重点考察了PBS样品在190 °C下剪切黏度随剪切速率的变化情况。图5为不同干燥条件(直接干燥,避光自然吸湿48 h后干燥)下PBS样品的剪切黏度随剪切速率变化曲线。结果表明,PBS熔体剪切黏度均随剪切速率的增大而减小,表现出明显的非牛顿流体流动特性。随着干燥时间的增加,PBS熔体的剪切黏度逐渐减小,当剪切速率增大到一定值时,剪切黏度变得逐渐平缓。

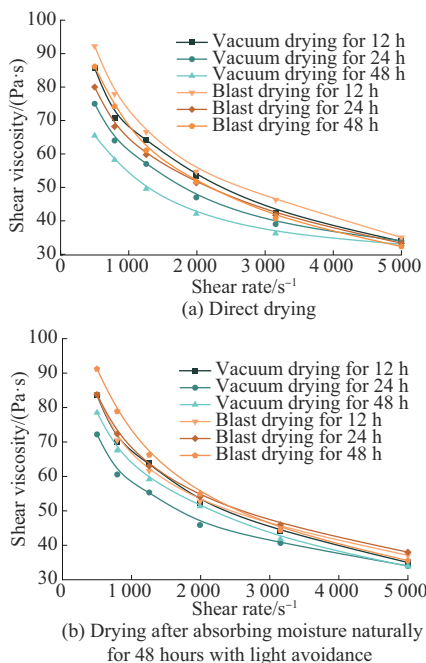


图5 不同干燥条件下PBS样品的剪切黏度随剪切速率的变化曲线
Fig. 5 Variation curves of shear viscosity of PBS samples with shear rate under different drying methods

由图5a可知,在相同的干燥方式下,干燥时间越长,相同剪切速率下的剪切黏度越低,且在低速剪切时曲线相对稀疏。这说明低速剪切时干燥时长对剪切黏度的影响比高速剪切时更大。由图5b可知,避光自然吸湿48 h后再进行鼓风干燥的样品随着剪切速率的增加,熔体剪切黏度下降幅度大于干燥时间较短的样品。这说明在避光自然吸湿后,PBS样品干燥时间过长会对样品的热稳定性产生更

显著的影响。这是因为相比于其他处理方式,避光自然吸湿条件下的样品吸收了更多的水分,导致干燥过程中发生的水解更为剧烈^[19],从而使得样品在剪切速率增加时,剪切黏度下降幅度显著。

2.1.5 PBS样品中低聚物的组分及含量变化

对于从PBS中提取得到的低聚物,采用APC-PDA进行测试,得到的结果如图6所示。由图6可知,在检测范围内,测试结果中出现了10个峰,说明低聚物中含有10种不同的组分。其中,峰1和峰10分别对应分子量1 349 g/mol和239 g/mol。信号强度最高的峰7对应的分子量为664 g/mol,占测得组分含量的37.27%。结果表明,通过二氯甲烷溶解-环己烷沉淀方法成功提取得到了低聚物,且在200~5 000 g/mol的检测范围内,用该方法提取得到的低聚物组分的分子量在239~1 349 g/mol范围内,且分子量为664 g/mol的组分含量最高为37.27%。

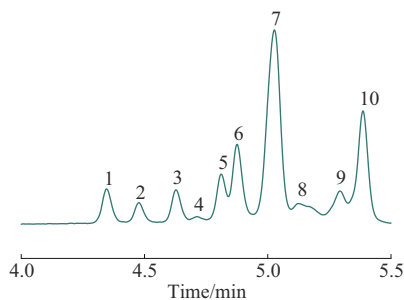


图6 PBS中提取得到的低聚物的APC谱图
Fig. 6 APC spectrum of oligomers extracted from PBS

图7为不同干燥方式处理后得到的PBS样品中低聚物的含量。从图7的变化趋势可以得出,随着干燥时间的延长,PBS样品内低聚物的含量呈现上升趋势,且当干燥时间从12 h延长至24 h时,各组样品中低聚物含量均出现急剧增加的趋势,说明

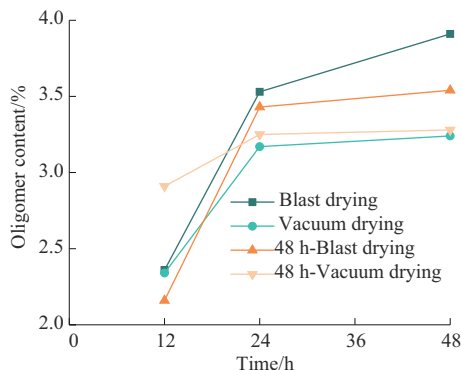


图7 不同干燥方式处理后PBS样品中低聚物的含量
Fig. 7 Content of oligomers in PBS samples treated with different drying methods

PBS样品的干燥时间过长会导致低聚物大量产生。

综上,4种不同的干燥方式下,因鼓风干燥流动性强而对富有游离水的切片具有较高的干燥速率,使得PBS样品在前期干燥过程中含水率下降快,能够有效保持PBS样品的特性黏度、MFR和剪切黏度。结合低聚物析出含量分析,在干燥温度为75℃时,PBS较优的干燥方式是鼓风干燥12h。

2.2 储存条件对PBS性能的影响

2.2.1 失重率变化

PBS样品在不同条件下储存后,再进行真空干燥12h得到的样品失重率变化趋势如图8所示。随着储存时间的增加,各PBS样品的失重率均呈现增加趋势,并且储存时间越久,得到的样品失重率增加幅度越大。此外,相对于自然避光存放的PBS样品,真空储存条件下,干燥后析出的可挥发物质更多。出现这种情况的原因在于真空储存条件下样品发生了真空脱挥^[19],在较高温度、真空状态下,低分子物质容易析出至样品表面,更容易挥发逸出。

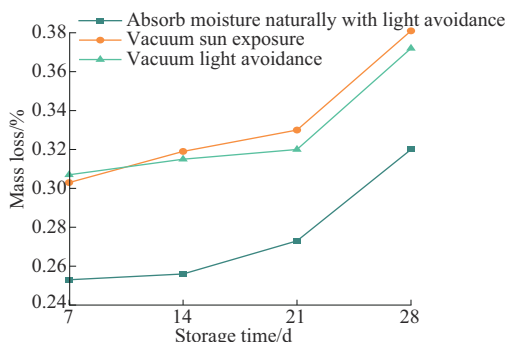


图8 不同储存条件下样品干燥后失重率随储存时间的变化曲线

Fig. 8 Variation curves of sample mass loss with storage time under different storage conditions

2.2.2 特性黏度及分子量变化

表2为不同储存条件下PBS切片的特性黏度和黏均分子量,其数值由公式(3)计算得到。随着储存时间的增加,PBS样品的特性黏度均呈现下降趋势,其分子量也相应下降。这与脂肪族聚酯切片中含有的微量水分、紫外线在长时间储存条件下,常温引发分子链的断链有关。其中,真空日晒28d后得到的样品分子量相对于其他组别较低,特性黏度为1.249 2 dL/g,相对应的分子量为52 410 g/mol。真空包装避光28d后得到的样品分子量相对于其他组别较高,特性黏度为1.266 6 dL/g,相对应的分子量为53 290 g/mol。因此,从特性黏度计算得到的

表2 不同储存条件下PBS切片的特性黏度及黏均分子量变化表

Tab. 2 Characteristic viscosity and viscosity-average molecular weight changes of PBS under different storage conditions

Sample	Storage days/d	$\eta/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_{\eta}/(\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$
Absorb moisture naturally with light avoidance	7	1.312 6	5.562
	14	1.293 2	5.463
	21	1.284 3	5.418
	28	1.252 4	5.257
Vacuum sun exposure	7	1.314 5	5.572
	14	1.304 1	5.519
	21	1.267 1	5.331
	28	1.249 2	5.241
Vacuum light avoidance	7	1.342 2	5.713
	14	1.312 6	5.562
	21	1.285 0	5.422
	28	1.266 6	5.329

分子量来看,对PBS样品分子量的影响程度为:真空日晒>避光自然吸湿>真空避光。这是因为在光照条件下,日光中的紫外线会促使PBS样品发生光降解,聚合物的分子链受到破坏^[21],从而导致PBS样品中低聚物含量增加,分子量下降。

2.2.3 MFR分析

图9为经过不同时间的储存后,再经真空干燥12h得到的PBS样品在190℃下测得的MFR曲线。对比不同储存条件下PBS样品的MFR变化规律可以看出,随着储存时间的增加,PBS的MFR呈现上升趋势。避光自然吸湿的PBS样品,MFR上升较为平缓。真空包装日晒储存的样品,MFR呈现为先快后慢的上升趋势,在储存时间为7~21d时,MFR上升较快。这可能是在真空日晒保存条件下,PBS样品降解更快,导致样品热稳定性下降,MFR急剧增加。真空避光保存的样品,MFR呈均匀持续上升趋势。从MFR呈现的规律来看,短期储存PBS样品(21d及以内),真空避光保存可以更好地保持样品的熔体流动性。

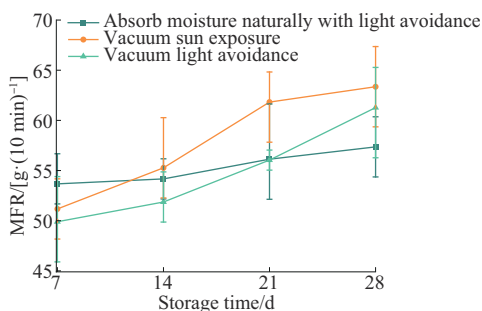


图9 不同储存条件下PBS样品MFR的变化曲线

Fig. 9 Change curves of MFR of PBS samples under different storage conditions

2.2.4 毛细流变分析

对不同条件下储存后得到的PBS样品进行毛细流变测试,得到剪切黏度随剪切速率的变化曲线如图10所示。由图10可以看出,3种储存条件下,PBS切片的剪切黏度均有不同程度的降低。其中,避光自然吸湿条件下,在低剪切频率下,储存时间对剪切黏度的影响相对于其他两种方式更大。真空日晒条件下,储存时间为28 d时,曲线下落趋势最为明显,说明在真空日晒条件下保存的PBS样品随着保存时间的延长,降解程度加剧,随剪切速率的增加,剪切黏度下降更剧烈。这与上述结果相呼应,说明紫外光辐射降解对PBS切片的解聚效应显著强于吸湿效应。

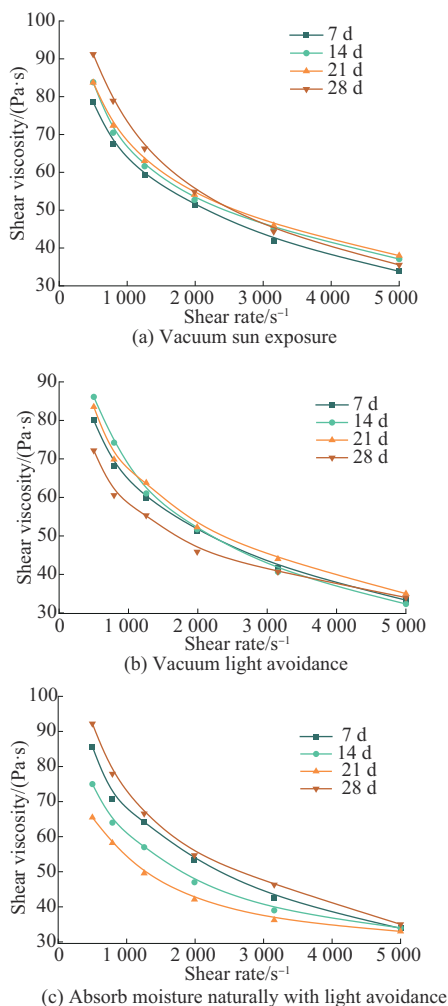


图10 不同储存条件下PBS样品的剪切黏度随剪切速率的变化曲线
Fig. 10 Curve of shear viscosity of PBS samples under different storage conditions as a function of shear rate

2.2.5 PBS样品中低聚物的变化

图11为不同储存条件下得到的PBS样品中低聚物的含量。由图11可知,随着储存时间的延长,

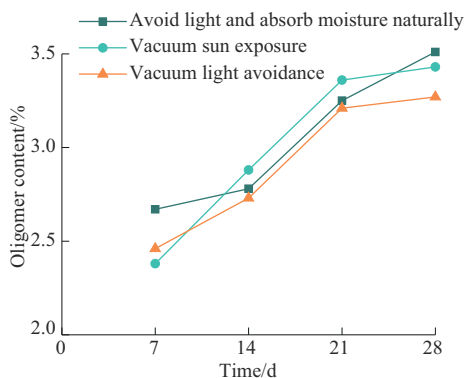


图11 不同储存条件下PBS样品中低聚物的含量
Fig. 11 Content of oligomers in PBS samples under different storage conditions

各PBS样品内低聚物的含量均有所上升,说明PBS在储存的过程中新生成了低聚物。避光自然吸湿条件下保存的PBS样品,在28 d时萃取得到的低聚物含量最高,为3.51%,说明避光自然吸湿条件下会加剧低聚物的产生,这是因为避光自然吸湿条件下,样品接触到空气中的水,随着储存时间的延长,水分子逐渐渗透进样品内部,加剧了PBS样品的水解。真空避光保存相对于其他两种储存方式,在储存时间为28 d时得到的低聚物含量最少,说明真空避光储存可以减缓PBS切片中的低聚物的产生。

综上,3种不同的储存方式下,避光自然吸湿条件会使PBS样品更多地与空气中的水分子接触,从而加剧PBS样品的水解,真空日晒条件会加剧PBS样品的光降解。而真空避光储存可以减缓PBS样品的降解,更加有效地保持PBS样品的分子量和熔体流动性能并能减缓低聚物的产生。

3 结论

以PBS切片为研究对象,分别研究了不同干燥方式及储存条件对其失重率、特性黏度、MFR以及毛细流变特性的影响并分析其降解影响因素。结论如下。

(1)经过不同干燥方式处理后,特性黏度均呈现下降趋势,其中,鼓风干燥处理对PBS样品的干燥效率较高,且特性黏度下降幅度较小,有利于维持PBS的分子量、MFR以及剪切黏度。75 °C下,鼓风干燥12 h可以有效干燥PBS样品并且避免样品降解产生更多低聚物。

(2)经过不同储存条件存放后,随着储存时间的延长,PBS样品的特性黏度不断下降,表明样品的分子量也在下降。对PBS样品分子量的影响程度为:真空日晒>避光自然吸湿>真空避光。短期储存

PBS样品(21 d及以内),真空避光保存可以更好地保持PBS原有的分子量、熔体流动性并能够有效降低PBS切片中低聚物的析出。

参考文献

- [1] 郭攀峰,汪锋,李晓飞,等. PBS基可降解复合材料研究进展[J]. 广州化工, 2023, 51(16):23–26.
GUO Panfeng, WANG Feng, LI Xiaofei, et al. Research progress of PBS based degradable composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(16):23–26.
- [2] 李军. 我国生物可降解塑料产业发展现状浅析[J]. 当代石油石化, 2023, 31(8):23–26, 31.
LI Jun. Analysis of the development status of China's biodegradable plastics industry[J]. Contemporary Petroleum and Petrochemical, 2023, 31(8):23–26, 31.
- [3] 陈雨龙,赵立环,王玉稳,等. 生物可降解合成纤维研究进展[J]. 棉纺织技术, 2024, 52(6):96–104.
CHEN Yulong, ZHAO Lihuan, WANG Yuwen, et al. Research progress of biodegradable synthetic fiber[J]. Cotton Textile Technology, 2024, 52(6):96–104.
- [4] RAJ T, CHANDRASEKHAR K, KUMAR A N, et al. Lignocellulosic biomass as renewable feedstock for biodegradable and recyclable plastics production: A sustainable approach[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 158. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112130.
- [5] BARLETTA M, AVERSA C, AYYOUB M, et al. Poly(butylene succinate)(PBS): Materials, processing, and industrial applications [J]. Progress in Polymer Science, 2022, 132. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101579.
- [6] RAFIQAH S A, KHALINA A, HARMAEN A S, et al. A review on properties and application of bio-based poly(butylene succinate)[J]. Polymers, 2021, 13(9):1 436–1 439.
- [7] 金琰,蔡凡凡,王立功,等. 生物可降解塑料在不同环境条件下的降解研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(5):1 784–1 808.
JIN Yan, CAI Fanfan, WANG Ligong, et al. Advance in the degradation of biodegradable plastics in different environments[J]. Chinese Journal of Bioengineering, 2022, 38(5):1 784–1 808.
- [8] KIM M S, CHANG H C, ZHENG L, et al. A review of biodegradable plastics:chemistry, applications, properties, and future research needs[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(16):9 915–9 939.
- [9] PADERMSHOKE A, AN Y J, KAJIWARA T, et al. Photooxidation-induced conformational changes and degradation behaviors of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) [J]. Journal of Polymer Science, 2024. DOI:10.1002/pol.20230911.
- [10] ŠERÁ J, SERBRUYNS L, DE WILDE B, et al. Accelerated biodegradation testing of slowly degradable polyesters in soil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 171. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109031.
- [11] DING Y, LI S L, WANG J X, et al. Synthesis, properties, and hydrolysis of bio-based poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate) copolyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28). DOI:10.1002/app.52509.
- [12] LU L, LIU Q Q. Synergetic effects of photo-oxidation and biodegradation on failure behavior of polyester coating in tropical rain forest atmosphere[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 64:195–202.
- [13] RAJGOND V, MOHITE A, MORE N, et al. Biodegradable polyester-polybutylene succinate (PBS): A review[J]. Polymer Bulletin, 2023, 81(7):5 703–5 752.
- [14] 石雪龙,王金堂,王余伟,等. 干燥与储存条件对磷系阻燃聚酯切片含水量的影响[J]. 合成纤维工业, 2022, 45(2):46–50.
SHI Xuelong, WANG Jintang, WANG Yuwei, et al. Effects of drying and storage conditions on water content of phosphorus flame retardant polyester particles[J]. Synthetic fiber industry, 2022, 45(2):46–50.
- [15] 陈恒辉,王军峰,韩延超,等. 干燥方式对桑叶枸杞固体饮料品质的影响及其口感优化[J]. 浙江农业学报, 2024, 36(1):205–214.
CHEN Henghui, WANG Junfeng, HAN Yanchao, et al. Effects of drying methods on quality of solid drinks made from mulberry leaves and barberry wolfberry fruits and its taste optimization[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2024, 36(1):205–214.
- [16] 杨婷婷,赵士友,刘蓉,等. 干燥方式对高相对分子质量聚丙烯腈结构和性能的影响[J]. 化工新型材料, 2023, 51(9): 114–117, 123.
YANG Tingting, ZHAO Shiyu, LIU Rong, et al. The effect of drying methods on the structure and properties of high relative molecular weight polyacrylonitrile[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(9):114–117, 123.
- [17] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社, 1999: 91–93.
JIN Riguang, HUA Youqing. Polymer Physics[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1999:91–93.
- [18] 刘晓辉,黄关葆,汪少朋. 高摩尔质量聚丁二酸丁二醇酯的合成及其摩尔质量与特性黏度的关系[J]. 塑料工业, 2008, 36(11): 14–16.
LIU Xiaohui, HUANG Guanbao, WANG Shaopeng. Synthesis of high molecule weight poly (butylene succinate) and relationship of molecular weight with intrinsic viscosity[J]. Plastics Industry, 2008, 36(11):14–16.
- [19] ZHANG Y, HAN J R, WU S Y, et al. Synthesis, physical properties and photodegradation of functional poly(butylene succinate) covalently linking UV stabilizing moieties in molecular chains[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 524:160–168.
- [20] WÄCKERLIN M, NISING P. Recent advances in modern static devolatilization[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 259(1): 17–25.
- [21] HIDEOTO T, YOSHIKO Y, TOMOYUKI O, et al. Hydrolytic degradation and monomer recovery of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate/adipate) in the melt[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2008, 2(6):522–528.