

Research on the Performance Improvement of High Crystallinity PBAT by BDO

Penghai Yang¹ Xiaoqian Yang¹ Rongxia Wang¹ Guangchao He²

1. Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

2. Sinochemistry Donghua Tianye New Materials Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract

This study focuses on using 1,4-butanediol (BDO) blending modification to reduce the grain number of polybutylene terephthalate/butylene terephthalate (PBAT), particularly eliminating the gel point formed by excessive cross-linking reactions, thereby enhancing PBAT performance and optimizing the optimal BDO addition amount. Experimental results indicate that an appropriate BDO addition amount can effectively disrupt macromolecular entanglement and microcrystalline regions during blending modification, reduce stress concentration, improve crystalline uniformity, and ultimately synergistically optimize PBAT's comprehensive properties such as tensile strength, elongation at break, and melting point. This study provides an effective modification approach to enhance PBAT performance and reduce the gel point during film formation.

Keywords

PBAT; blending modification; crystal grains; composites

BDO 对高晶点 PBAT 性能改善的研究

杨朋海¹ 杨晓倩¹ 王荣霞¹ 何光朝²

1. 新疆天业(集团)有限公司, 中国·新疆石河子 832000

2. 中化学东华天业新材料有限公司, 中国·新疆石河子 832000

摘要

本研究聚焦于利用1,4-丁二醇(BDO)共混改性改善高晶点聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)的性能,特别是消除由于过度交联反应形成的晶点,提升PBAT的综合性能,优选出最佳的BDO添加量。试验结果表明,合适的BDO添加量在共混改性过程中可有效破坏大分子的缠结和微晶区,不仅降低了集中应力,而且改善了结晶的均匀性,最终协同优化了PBAT的拉伸强度、断裂伸长率、熔点、熔融指数等综合性能。本研究为提升PBAT的综合性能,减少成膜时的晶点提供了一种有效的改性途径。

关键词

PBAT; 共混改性; 晶点; 复合材料

1 研究背景

随着全球环境问题的日益严峻,可降解塑料的研究与开发受到了人们的广泛关注。聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)作为一种新型的生物可降解塑料,具有良好的力学性能、加工性能和生物降解性,在包装、农业、医疗卫生等领域具有广阔的应用前景^[1]。PBAT在合成时仍有一些问题,诸如合成过程中酯交换反应不完全或局部缩聚不均匀,导致残留的扩链剂形成局部结晶区域。大分子量分子因链段

运动性差,容易形成缠结或微晶区^[2]。这样产生的晶点会作为应力集中源,在拉伸过程中导致拉伸强度和断裂伸长率下降,在实际应用中无法满足使用场景要求。

近年来,国内外学者对醇类共混改性和PBAT性能改善进行了研究,取得了一些重要的研究成果。2023年陕洁等人,在PBAT合成中采用了二次扩链法,讨论了扩链剂的用量与晶点数量的关系,当扩链剂过量且反应不完全时晶点数量明显增加^[3]。兰光明等人提出了一种PBAT树脂薄膜中高晶点的处理方法,其使用醇类物质和扩链剂,使薄膜中的晶点有效减少^[4]。

PBAT醇类共混改性作为一种有效的改性方法,对于提高PBAT的性能和减少晶点数量具有重要的意义。未来,随着研究的不断深入和技术的不断进步,PBAT醇类共混改性将会在可降解塑料领域得到更广泛的应用。

【基金项目】生物可降解材料关键技术开发与应用创新团队(项目编号:2024DB011)。

【作者简介】杨朋海(2000-),男,中国新疆石河子人,本科,助理研究工程师,从事生物可降解材料研究。

2 试验部分

2.1 实验原料及设备

2.1.1 主要材料

高晶点 PBAT, 中试合成自制; 1,4-丁二醇 (BDO), 上海麦克林生化科技有限公司; 芥酸酰胺, 江西智联新材料有限公司。

2.1.2 主要仪器

真空干燥箱, DEF-6053, 上海一恒科学仪器有限公司; 电子天平, ME4002, 梅特勒-托利多仪器公司; 哈克挤出机, 赛默飞世尔科技公司; 高速混合机 SHR-10A, 江苏联冠科技发展有限公司; 注塑机 MA900 III /280 SE, 海天塑机集团有限公司; 切粒机, 宁波立欧机械设备有限公司; 熔融指数仪, MF20, 美国英斯特朗公司; 电子万能试验机, 5966, 美国英斯特朗公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), Nicolet iS20, 美国赛默飞科技公司; 差示扫描热量仪, 德国耐驰仪器有限公司; 降解材料专用吹膜机, ACAD SJ28-80/300A。

2.2 样品的制备

按 PBAT、BDO 和芥酸酰胺总质量为基准 100 份, 调整各组分含量, 制定不同 BDO 含量共混改性的 PBAT 配方 7 组, 具体见表 1。

表 1 BDO 共混改性 PBAT 配方

组分 序号	PBAT	BDO	芥酸酰胺
1	99.8	0	0.2
2	99.55	0.25	0.2
3	99.3	0.5	0.2
4	99.05	0.75	0.2
5	98.8	1	0.2
6	98.55	1.25	0.2
7	98.3	1.5	0.2

按上表配方称取 PBAT 和芥酸酰胺, 将其加入高速混合机中, 在常温下, 以 100r/min 的转速搅拌, 在搅拌过程中逐滴加入 BDO, 使得与 PBAT 混合均匀, 再以 200r/min 的转速搅拌 10min, 得到 PBAT/BDO 共混料。使用哈克双螺杆挤出机, 将 7 组 PBAT/BDO 共混料在 150℃ 下熔融挤出, 冷系统冷却后造粒, 得到 PBAT/BDO 共混改性颗粒。

3 性能测试

3.1 拉伸性能测试

参照相关标准 GB/T 1040, 使用电子万能材料试验机测试 1A 型样条的拉伸强度和断裂伸长率。

3.2 热力学性能测试

使用差示扫描量热仪 (DSC) 测试 PBAT 粒料或样条

的熔融温度和结晶温度。

3.3 FTIR 测试

样品表面必须清洁, 无污染物、水分和溶剂残留, 样品应尽可能均匀, 厚度在 0.01-0.05 mm 之间。

3.4 熔融指数测试

按照 GB/T3682-2000 对颗粒进行测试, 试验条件为温度 190℃, 负荷 2.16kg。

4 结果与讨论

4.1 BDO 添加量对高晶点 PBAT 拉伸性能的影响

BDO 作为高晶点 PBAT 改性过程中的扩链剂或改性剂, 其添加量对 PBAT 的拉伸性能有显著影响。图 1 是不同 BDO 添加量与高晶点 PBAT 共混改性后, 通过注塑工艺制备 1A 型样条, 放置 24 小时后, 使用电子万能材料试验机进行拉伸测试的数据。

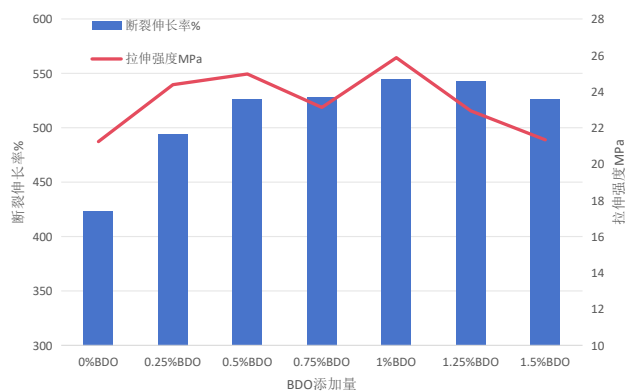


图 1 BDO 添加量对高晶点 PBAT 拉伸性能的影响

由图 1 数据可以看出, 随着 BDO 添加量的增加, 共混改性后的 PBAT 拉伸强度、断裂伸长率逐渐升高, 当 BDO 添加量达到 1% 后缓慢下降。这是因为添加 BDO 发生共混改性解离了晶点中的大分子量分子, 将大尺寸晶区切割成更小更均匀的微小晶区, 降低了应力分布不均而断裂的风险。同时, BDO 与端羧基发生酯化, 修复断裂的分子链, 减少低分子量片段, 从而提高了拉伸性能。当 BDO 添加过量会有自团聚的现象, 分子量过高或交联过度, 导致加工流动性差, 可能形成缺陷, 结晶度过高且晶粒粗大, 导致材料变脆。因晶界应力集中, 易引发裂纹扩展, 拉伸强度下降。材料失去韧性, 表现为典型脆性断裂, 断裂伸长率也大幅降低。根据检测数据综合分析, 1%BDO 添加量的 PBAT 性能更优异。

4.2 BDO 添加量对高晶点 PBAT 热力学性能的影响

BDO 添加量对高晶点 PBAT 的热力学性能影响显著, 主要体现在结晶行为、热稳定性及动态力学性能等方面。图 2 是不同 BDO 添加量与高晶点 PBAT 共混改性后, 使用差示扫描热量仪测试的数据。

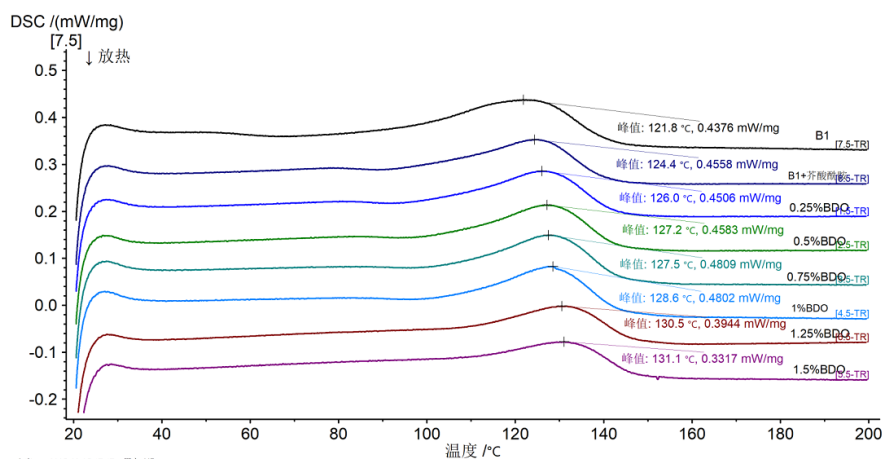


图2 BDO添加量对高晶点PBAT热力学性能的影响

由图2可以看出,随着BDO添加量增多,熔点逐渐升高。随着共混改性作用的发生,BDO分子链的-OH攻击PBAT分子链内部的酯键,导致链断裂和重组。随着分子链重组的酯键增加,提高了分子量和链的规整性,形成更完善、更均匀的晶体,所以需要更高能量的熔融焓,致使熔融温度升高。但是,过量BDO可能导致相分离,残留未反应单体或低分子量产物,成为热分解引发点,降低热稳定性。由此可以看出,1%BDO添加量可以有效改善PBAT分子链长度与结晶质量,实现结晶质量与段链分布的协同优化。

4.3 BDO添加量对高晶点PBAT红外光谱的影响

BDO的添加量对高晶点PBAT的红外光谱(FTIR)影响主要体现在特征官能团吸收峰的变化上,这些变化与结晶行为,即高晶点形成以及分子结构修饰相关。图3是不同

BDO添加量与高晶点PBAT共混改性后,通过压片工艺制备1mm厚的圆片,使用傅里叶变换红外光谱仪测试数据显示。

BDO本身羟基伸缩振动峰(O-H)在3200-3500 cm^{-1} 范围内有一个宽而强的吸收峰。如果反应消耗了BDO的-OH和PBAT的-COOH(其-OH也会参与氢键),此区域的峰形和强度会减弱。由图3可以看出,未添加BDO的峰值最高,添加1.5%的峰值最低。游离羧酸的羰基峰通常出现在~1710-1725 cm^{-1} ,随着BDO添加量的增多,反应后端羧基被消耗,~1710-1725 cm^{-1} 处的“肩峰”或宽峰应明显减弱。

酯基伸缩振动峰是PBAT吸收峰的主要特征。PBAT主链和反应新生成酯键在1710-1725 cm^{-1} 会出现强而尖锐的吸收峰。添加BDO反应后会生成新酯键,此主峰强度会增加,由图3可以看出,随着BDO添加量的增多,此峰明显增强。

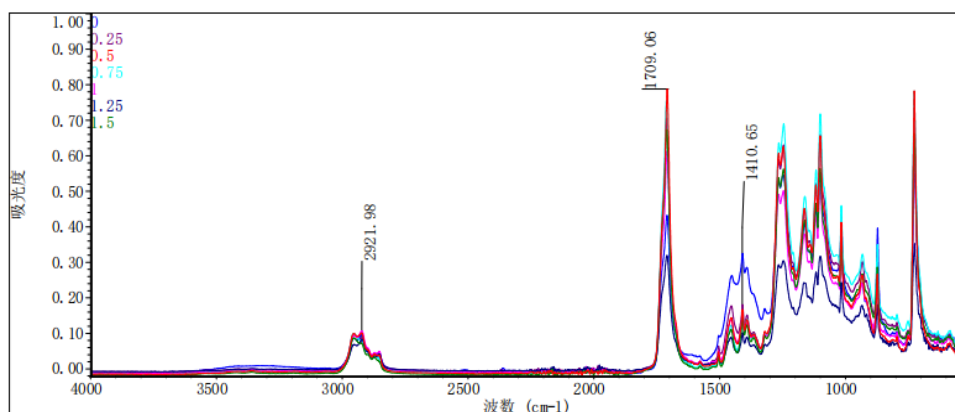


图3 BDO添加量对高晶点PBAT红外光谱的影响

4.4 BDO添加量对高晶点PBAT熔融指数的影响

图4是不同BDO添加量与PBAT共混改性反应后,使用熔融指数仪测试数据显示。

由图4可以看出,随着BDO添加量的增多,熔融指数逐渐升高,分析原因可能为:由于BDO的-OH攻击PBAT分子链内部的酯键,导致链断裂和重组,可能导致分子量降

低或分布变化;BDO的-OH与PBAT末端的-COOH发生酯化反应,生成新的酯键和水,反应生成的水在熔体体系中难以有效脱除,会抑制反应正向进行,甚至导致水解降解;BDO是小分子物质,添加量过多会充当体系的润滑剂,使熔融指数急剧上升。所以从熔融指数检测结果中不能直接得出最佳BDO的添加量,需根据其他检测结论判定。

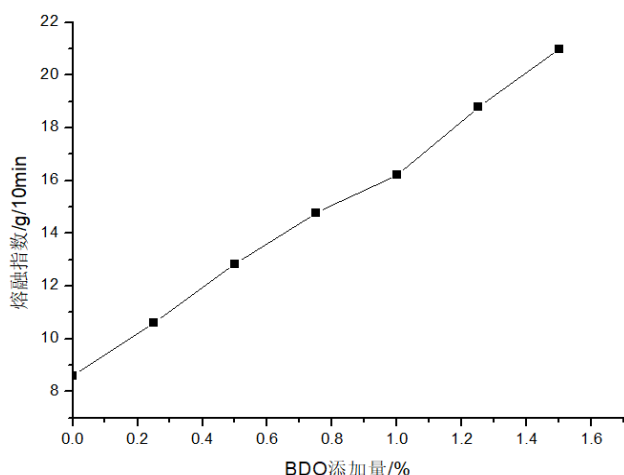


图4 BDO添加量对高晶点PBAT熔融指数的影响

4.5 BDO添加量对膜面晶点的改善情况

不同BDO添加量与PBAT共混改性后,通过降解材料专用吹膜机,膜面情况分析如下:根据对膜面晶点书统计,每平方厘米内的晶点个数,随着BDO添加量的增加,膜面的晶点明显减少。

为提高PBAT力学性能,原料在合成过程中添加扩链剂进行反应,由于过量的扩链剂,使得材料从线性热塑性塑料转变为三维网络结构,形成了晶点。BDO为小分子物质,可以拆解三维网络结构,可作为温和的成核剂,促进PBAT形成更多、更小的晶核,使结晶更均匀;再者BDO还会起到增塑剂的作用,减少低分子量酯类物质的团聚,改善晶点

与PBAT基体的界面相容性,促进了PBAT的局部运动,减小晶点尺寸。

5 结论

本文以高晶点PBAT为基料,添加不同量的BDO进行共混改性,采用双螺杆挤出机挤出、造粒、注塑工艺制备出共混改性后的PBAT,通过拉伸、DSC、熔融指数、红外等检测。根据BDO共混改性后的PBAT性能变化,具体结论如下:

(1)由BDO共混改性高晶点PBAT后的拉伸性能和热力学性能检测数据分析可知,BDO的添加量为1%时,PBAT的综合性能最为优异。

(2)根据FTIR检测图、熔融指数和膜面情况可以得出,不同的BDO添加量呈现出一定的趋势,说明BDO与PBAT的共混改性在向正向反应进行。因此,最优的BDO添加量还需要以共混改性前PBAT的晶点含量情况而定。

参考文献

- [1] 杨帆,吴宏,马双翼,彭江洪,姜天伟,孙闯闯. PBAT及其改性复合材料的研究进展与应用[J]. 广东化工, 2024, 51 (21): 17-19+76.
- [2] 王翼嵩. 生物可降解聚酯PBAT链结构调控及性能研究[D]. 导师: 王文俊; 李希. 浙江大学, 2024.
- [3] 陕洁,朱桂丹,齐艳杰,吴霞,牟芬. 聚对苯二甲酸己二酸-丁二醇酯的合成[J]. 塑料, 2024, 53 (03): 83-87+148.
- [4] 兰光明,刘建,李平,尚祖明. 一种PBAT树脂薄膜中高晶点的处理方法: 辽宁省, CN117645779A[P]. 2024-03-05.