

# 加工方法对 PBAT 及其共混物生物降解速率的影响

张 玉<sup>1</sup> 王美珍<sup>2</sup> 孟 兵<sup>3</sup>

(1. 四川西南航空职业学院, 成都 610040;

2. 成都工贸职业技术学院, 成都市技师学院, 成都 611731;

3. 成都航空职业技术学院, 成都 610100)

**摘要:** 采用溶剂制膜法、混炼法和压制法分别制得 PBAT 及 PBAT/ 碳酸钙、PBAT/ 滑石粉、PBAT/ 玉米淀粉共混物, 在液氮中冷冻、研磨制粉并进行降解测试, 研究了成型方法对 PBAT 及其共混物生物降解速率的影响。结果表明, 经不同加工方法制备的 PBAT 及其共混物试样, 生物降解速率均满足: 溶剂制膜 > 混炼试样 > 压制试样。

**关键词:** 溶剂制膜法; 混炼法; 压制法; 加工方法; 降解速率

PBAT 是一种脂肪族-芳香族共聚酯, 因综合性能优异且对环境友好, PBAT 具有广阔的市场前景。目前关于 PBAT 的文献多为提高共混物相容性及使用性能、性价比的研究共混物的毒理研究等, 而截至目前, 关于加工方法与降解性能之间的关系鲜见报道。

本文研究了成型方法对 PBAT 及其共混物生物降解速率的影响, 对日后实现生物降解材料的可控降解具有重要意义。

## 一、实验

(一) 主要原料: PBAT; 工业级, 浙江鑫富药业

碳酸钙: 纳米级, 上海雪美精细化工厂; 滑石粉: 5000 目, 广西龙广滑石有限公司;

玉米淀粉: 食用级, 四川友嘉食品有限公司

(二) 主要仪器与设备: 高速万能粉碎机: FW200, 北京市中兴伟业有限公司; 电加热真空干燥器: ZK-82A, 上海市实验仪器总厂; 转矩流变仪: XSS-300, 上海轻机模具厂; 平板硫化仪: YJ66, 成都航发液压工程有限公司

(三) 样品制备

1. 干燥: 将碳酸钙、淀粉、滑石粉在 130℃, 真空度 0.05MPa 条件下干燥 24h; PBAT 在 45℃, 真空度 0.05MPa 条件下干燥 12h。

2. 配料: 不同 PBAT 及其共混物试样配方及成型方法见表 1。

表 1 不同 PBAT 及其共混物试样配方及成型方法

编号	PBAT	碳酸钙	滑石粉	淀粉	加工方法
B1	100	0	0	0	溶剂法制膜
M1	100	0	0	0	混炼
P1	100	0	0	0	压制
B2	72	28	0	0	溶剂法制膜
M2	72	28	0	0	混炼
P2	72	28	0	0	压制
B3	72	0	28	0	溶剂法制膜
M3	72	0	28	0	混炼
P3	72	0	28	0	压制
B4	72	0	0	28	溶剂法制膜
M4	72	0	0	28	混炼
P4	72	0	0	28	压制

3. 压制试样

选取 10mm × 10mm × 1mm 以及 10mm × 10mm × 4mm 的模框作为压板模具。将压制成型的板裁成 4cm × 4cm 的正方形板。

4. 混炼试样

按配方称量后加入高速万能粉碎机中混合 1min, 将混合后的树脂加入转矩流变仪混炼头中进行熔融混炼。混炼完成后, 从混炼头中分批取出物料, 在物料处于高弹态时用重物压成扁平块状。

5. 薄膜试样

选用溶剂法制膜: 在 500ml 锥形烧瓶中倒入 200ml 三氯甲烷, 加入 10gPBAT; 用玻璃塞塞住瓶口, 静置烧杯待 PBAT 完全溶解; 用玻璃棒搅拌 PBAT 溶液使其均匀; 用量筒量取 5mlPBAT 溶液倒入直径 10cm 表面皿中; 将表面皿暴露在空气中, 待三氯甲烷溶剂完全蒸发后, 获取薄膜。

(四) 性能测试

将不同的成型方法制备 PBAT 及其共混物样 (压制试样、混炼试样、薄膜试样), 在液氮中冷冻、研磨制粉, 然后按照 GB/T-19276.2-2003《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法》中的方法, 通过检测降解过程中微生物新陈代谢释放的 CO<sub>2</sub> 进行降解速率测试并计算。以二氧化碳累计释放量对时间作图, 即得到二氧化碳释放量曲线, 即生物降解曲线。

## 二、实验结果与分析

(一) 加工方法对纯 PBAT 生物降解速率的影响

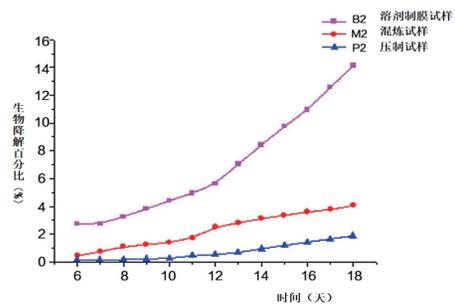


图 2-1

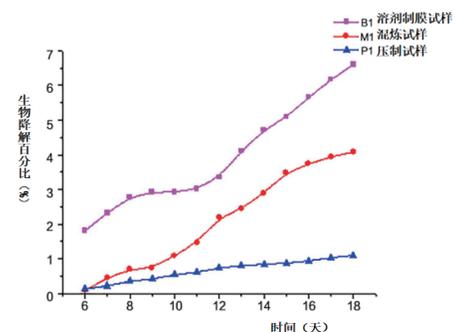


图 2-2

图 2-1 是不同加工方法对 PBAT 纯样生物降解速率影响图。如图所示, 压制方法制样后制粉的 PBAT, 其生物降解速率最慢。经 18 天的水性培养液降解, 其生物降解百分比只有 1.1%。采用混炼方法制样后制粉的 PBAT, 其生物降解速率虽不及溶剂制膜, 试样但较压制试样有所提高。采用溶剂制膜法制样后制粉的 PBAT, 其生物降解速率最快。

这是因为, PBAT 在压制过程中经历了保压阶段且冷却速度较慢, 压制试样中晶区较多且晶体结构比较完善; PBAT 经混炼后直接暴露在空气中冷却无外力影响, 其结晶度不及压制试样; 薄膜试样厚度小, 暴露在空气中冷却速度快, 材料内部晶体结构尚未形成便被冻结, 非晶区含量大大高于压制试样和混炼试样。材料非晶区的生物降解相对容易, 微生物对材料的侵蚀往往是从非晶区部分开始的, 而对结晶部分的侵蚀通常较为困难, 因此结晶越完善, 生物降解速率越慢。从图中可以看出, 生物降解实验自 12 天以后, 各试样生物降解百分比—时间曲线斜率均保持稳定, 说明此时各试样生物分解均进入稳定期。

#### (二) 加工方法对 PBAT/ 碳酸钙共混物生物降解速率的影响

图 2-2 是不同加工方法对 PBAT/ 碳酸钙 (72/28) 共混物生物降解速率影响图。如图所示, 经 18 天的水性培养液降解, 薄膜试样的生物分解率为 14.1%, 共混试样生物分解率为 4.1%, 压制试样的生物分解率为 1.9%。加工方法对 PBAT/ 碳酸钙共混物生物降解速率的影响与对 PBAT 纯样的影响趋势一致。即共混物生物降解速率, 薄膜试样 > 共混试样 > 压制试样。这同样能归结于不同的加工方法使共混物内部晶区大小及晶体结构不同所导致的。从图 2-3 中可以看出, 实验自 12 天以后, 生物分解均进入稳定期。压制试样的生物降解速率最慢。与 2.1 的研究结果对比, 对于 PBAT/ 碳酸钙共混物, 吹膜制样较压制制对材料生物降解速率提高的倍率下降, 混炼制样较压制制对材料生物降解速率提高的倍率同样下降。说明, 当 PBAT 以碳酸钙为填料时, 加工方法影响 PBAT 生物降解速率的敏感程度下降。

#### (三) 加工方法对 PBAT/ 滑石粉共混物生物降解速率的影响

图 2-3 是不同加工方法对 PBAT/ 滑石粉共混物生物降解速率影响图。如图所示, 经 18 天的水性培养液降解, 薄膜试样的生物分解率为 4.1%, 共混试样为 3.1%, 压制试样为 0.8%。加工方法对 PBAT/ 碳酸钙共混物生物降解速率的影响与对 PBAT 纯样的影响趋势依旧一致。按共混物生物降解速率由大到小排列, 薄膜试样 > 共混试样 > 压制试样。从图中可以看出, 实验自 11 天以后, 各试样生物分解均进入稳定期。从图中可以看出, 经制膜制粉的共混物其日均生物降解速率最快, 经混炼制粉的 PBAT 试样其日均生物降解速率中等, 压制试样的生物降解速率最慢。与 2.1 研究结果对比, 对于 PBAT/ 滑石粉共混物, 制膜法制样较压制对材料生物降解速率提高的倍率增加, 混炼制样较压制制对材料生物降解速率提高的倍率同样提高。说明, 当 PBAT 以滑石粉为填料时, 加工方法影响 PBAT 生物降解速率的敏感程度上升。

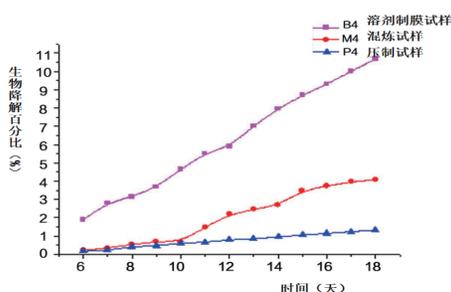


图 2-3

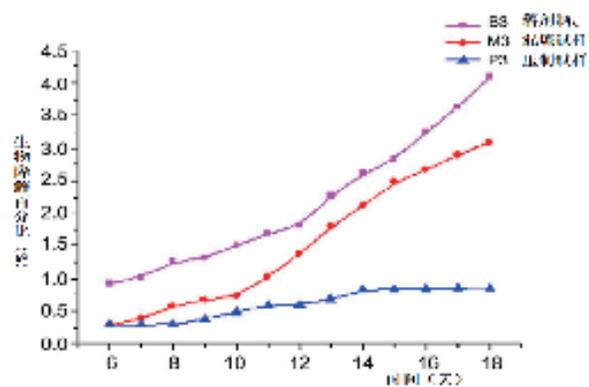


图 2-4

#### (四) 加工方法对 PBAT/ 淀粉共混物生物降解速率的影响

图 2-4 是不同加工方法对 PBAT/ 淀粉共混物生物降解速率影响图。如图所示, 经 18 天的水性培养液降解, 薄膜试样生物分解率为 10.7%, 共混试样为 4.1%, 压制试样为 1.3%。加工方法对共混物生物降解速率的影响与对 PBAT 纯样的影响趋势同样相同。从图中可以看出, 实验自 11 天以后, 试样生物分解均进入稳定期。从图中可以看出, 经制膜法制粉的共混物其日均生物降解速率最快, 经混炼制粉的试样其日均生物降解速率中等, 压制试样的生物降解速率最慢。对于 PBAT/ 淀粉共混物, 制膜法制样较压制制对材料生物降解速率提高的倍率略微提高, 混炼制样较压制制对材料生物降解速率提高的倍率略微降低。说明, 当 PBAT 以淀粉为填料时, 加工方法影响 PBAT 生物降解速率的敏感程度变化较小。

### 三、结论

(1) 经不同加工方法制备的纯 PBAT 试样, 其生物降解速率各不相同。按生物降解速率由大到小排列, 薄膜试样 > 混炼试样 > 压制试样。

(2) 加工方法对含填料的 PBAT 生物降解速率的影响与对纯 PBAT 的影响一致, 即薄膜试样 > 混炼试样 > 压制试样, 但是其敏感程度不同。与 PBAT 纯样相比较, 当采用碳酸钙为填料时, 各加工方法制备的试样生物降解速率的差异变小。当采用滑石粉为填料时, 各加工方法制备的试样生物降解速率的差异变大。当采用淀粉为填料时, 各加工方法制备的试样生物降解速率的差异与纯样相近。

### 参考文献:

- [1] 刘天祚, 梁兵, 龙佳朋. 一种可降解 PBAT 复合材料相容剂的合成及应用 [J]. 精细化工, 2022, 39 (3): 598-603.
- [2] 叶士娟. 一种高强度改性 PBAT 光催化抗菌薄膜及其制法: 中国, CN202010334770. 5[P]. 2020-08-07.
- [3] 陈光剑, 陈永波, 杨朝建, 等. 复合增塑剂改性 PBAT/ 淀粉薄膜的性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50 (2): 150-154.
- [4] 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): 143-146.
- [5] 郭佳, PBAT 生物降解性和毒理性研究进展 [J]. 聚酯工业, 2021, 34 (5): 16-18.