

PBAT 农膜氙灯老化研究

孙梦捷, 姚晶晶, 郭永昌

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: **目的** 利用人工加速氙灯老化试验机对聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT) 农膜进行人工加速老化试验, 明确 PBAT 农膜在光氧条件下的老化规律。 **方法** 利用人工加速氙灯老化试验机对 PBAT 农膜进行 168、336、504 和 672 h 的人工加速老化试验, 分析老化时间对 PBAT 结构及热稳定性的影响。 **结果** 随着老化时间的增加, 样品羟基指数及断链指数不断增加, 羰基指数不断减小, 结晶结构被逐步破坏, 同时热稳定性变差。从扫描电镜结果来看, 随着老化时间的增加, 样品表面逐渐出现孔洞, 样品结构被逐步破坏。 **结论** PBAT 在光氧化、水解等的作用下产生了一系列老化现象, 样品的结构和性能均遭到了较大的破坏。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯; 氙灯; 加速老化

中图分类号: TQ320.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)21-0102-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.21.013

Study on Characteristics of PBAT Agricultural Film by Xenon Lamp Aging

SUN Meng-jie, YAO Jing-jing, GUO Yong-chang

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: The work aims to conduct artificial accelerated aging test on poly (terephthalic acid-adipic acid-butylene) (PBAT) agricultural film to clarify the aging law of PBAT agricultural film under light oxygenphotooxidation condition. Artificial accelerated aging test of PBAT agricultural film was conducted for 168, 336, 504 and 672 h with an artificial accelerated xenon lamp aging tester, and the effects of aging time on the structure and thermal stability of PBAT were analyzed. The results showed that with the increase of aging time, the hydroxyl index and chain scission index of the samples increased, while the carbonyl index decreased, the crystalline structure was gradually destroyed, and the thermal stability became worse. According to the results of SEM, with the increase of aging time, holes gradually appeared on the surface of the sample and showed considerable brittleness. And the structure of the sample was gradually damaged. On the whole, PBAT produces a series of aging phenomena under the action of photooxidation and hydrolysis, and the structure and properties of the samples are greatly damaged.

KEY WORDS: poly (terephthalic acid-adipic acid-butylene); xenon lamp; accelerated aging

作为农业大国, 我国对农用地膜使用量相当巨大。传统的聚乙烯 (PE) 农用地膜具有土壤保温、保湿、促进土壤养分的转化吸收、抑制杂草生长等作用, 但由于 PE 地膜碎片在土壤里可以残存 200 年以上,

随之而来的污染问题已严重影响到土壤质量, 造成一系列的环境问题^[1]。

近年来, 人们对聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT) 等环境友好型材料越来越感兴趣, 其生物

收稿日期: 2022-01-10

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目 (14DZ2293000); 上海市市场监督管理局科研项目 (2022-51)

作者简介: 孙梦捷 (1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为材质分析和生物降解检测工作。

降解性能也成为当下研究的热点。PBAT 是一种通过酯化反应合成的芳香族-脂族共聚酯。由于具有良好的柔韧性、出色的冲击强度和熔融加工性, 以及较为优异的生物降解性能, PBAT 被广泛应用于包装材料、卫生产品、生物医学和农用地膜等领域, 被认为是极具前景的可生物降解包装材料的候选材料之一^[2-3]。目前国内外学者对 PBAT 材料降解机理方面的研究较多, 主要通过水解、吸水性以及土埋法对改性 PBAT 的降解性进行了研究^[4-7], 但对 PBAT 老化方面的报道较少。由于支链、双键和酯键等“弱点”的存在, PBAT 农膜在实际使用过程中很容易由于氧化作用发生老化现象, 导致性能变差, 影响使用效果, 因此对 PBAT 的老化性能研究具有重要意义。

老化试验基本可以分为自然老化和人工加速老化^[8], 自然老化虽接近实际使用场景但耗时长且重复性低, 而人工加速老化则能在模拟几个主要老化因素的情况下, 具有较短的试验周期且重复性好。在人工加速老化装置中, 氙灯老化装置能够较好地模拟太阳光中紫外区和可见光区地能量分布^[9], 因而普遍认为氙灯人工加速老化能够较好地模拟自然老化环境。代军等^[8]采用氙灯人工加速老化研究了滚塑包装箱专用高密度聚乙烯的老化行为, 结果发现在老化初期断链占主导地位, 老化后期支化作用更显著。陈旭等^[10]对苧麻织物增强不饱和聚酯复合材料进行了氙灯人工加速老化实验, 研究表明复合材料的力学性能呈现先上升后下降, 再上升后下降的趋势。

文中选取 PBAT 农膜开展基于氙灯老化的人工加速老化实验。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对老化实验前后的样品进行化学结构表征及半定量分析, 采用差示扫描量热仪 (DSC) 对老化实验前后的样品进行熔融特性的分析, 采用热重分析仪 (TGA) 对老化实验前后的样品进行热稳定性能的分析, 采用扫描电镜 (SEM) 对老化实验前后样品表面形貌的变化进行分析, 从而明确 PBAT 农膜在光氧条件下的老化规律。

1 实验部分

1.1 样品

主要材料: PBAT 农膜, 市售。

1.2 仪器与设备

主要仪器和设备: 傅里叶变换红外光谱仪 (Frontier), 美国 PerkinElmer 公司; 差示扫描量热仪 (Q2000), 美国 TA 公司; 热重分析仪 (Pyris 1), 美国 PerkinElmer 公司; 扫描电镜 (QUANTA 250), 荷兰 FEI 公司; 氙灯日晒老化试验箱 (Ci4000), 美国 Atlas 公司。

1.3 样品制备

将 PBAT 农膜切割成 5 cm×10 cm 的样条。

1.4 实验参数

1.4.1 老化试验条件

氙灯老化方法: 在氙灯日晒老化试验箱中进行人工加速老化试验, 光源为风冷式氙弧灯, 型号为 XG3300, 波长为 295~780 nm, 辐照强度为 0.51 W/m²。暴露时间为 102 min, 喷淋时间为 18 min, 每 2 h 为一个循环, 相对湿度为 (50±5)%, 黑板温度为 (60±5)°C, 样品与氙灯之间的距离为 60 cm。将经老化 168、336、504 和 672 h 的样品分别记为 1W、2W、3W 和 4W, 未经老化的样品记为 0W。

1.4.2 FTIR 测试条件

采用衰减全反射附件 (ATR) 对样品化学结构进行分析。反射晶体为 ZnSe, 扫描次数为 4 次, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围为 650~4 000 cm⁻¹。

1.4.3 DSC 测试条件

在氮气气氛下以 20 °C/min 的速率从 40 °C 升温至 200 °C, 在氧气气氛下以 20 °C/min 的速率从 200 °C 升温至 250 °C, 在氮气气氛下以 20 °C/min 的速率从 250 °C 降温至 40 °C。

1.4.4 TGA 测试条件

TGA 的测试条件: 氮气气氛下以 20 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 800 °C。

1.4.5 SEM 测试条件

参照 JY/T 0584—2020《扫描电子显微镜分析方法通则》规定对样品表面形貌进行分析。

2 结果与分析

2.1 老化时间对样品化学结构的影响

经不同时间氙灯老化处理样品的红外光谱图见图 1, 其特征峰为 2 955 (CH₃)、1 711 (C=O)、1 505 (苯环)、1 459 (CH₂)、1 409 (O—CH₂)、1 366 (CH₂)、1 267 (C—O)、1 164 (C—O)、1 118 (C—O)、1 102 (C—O)、1 019 (C—H、苯环)、727 cm⁻¹ (C—H、苯环)^[11]。从图 1 中可以发现, 在氙灯老化过程中 PBAT 农膜受到光氧等复合老化作用的影响, 其代表断链程度的 C=C 键特征吸收峰可能从 1 635 cm⁻¹^[12] 偏移到了 1 620 cm⁻¹ 附近。随氙灯老化时间的增加, 在 3 460 cm⁻¹ 处出现较宽吸收峰并且有逐渐增强的趋势, 该吸收峰为羟基 (OH) 的吸收峰, 2 920 和 2 850 cm⁻¹ 处分别是 C—H 不对称和对称的伸缩振动的吸收峰, 随着降解时间的延长, C—H 的吸收峰均明显减弱; 1 711 (C=O)、1 459 (CH₂)、1 409 (O—CH₂)、1 267 (C—O) 和 727 cm⁻¹ (C—H、苯环) 均逐渐减弱,

代表断裂程度的 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰吸收强度逐渐变强。其中,位于 $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ (C—H、苯环) 的峰强在老化过程中基本未发生明显变化,说明该官能团在老化过程中较为稳定,以此峰强作为内标峰,以 $3\ 460/1\ 019$ 吸光度比值作为羟基指数,以 $1\ 711/1\ 019$ 吸光度比值作为羰基指数,以 $1\ 620/1\ 019$ 吸光度比值作为断链指数^[13],进一步定量研究 PBAT 农膜在氙灯老化过程中发生的结构变化,各指数变化趋势见图 2—4。从图 2—4 中可以看出,随老化时间的增加,羟基指数及断链指数不断增加,羰基指数不断减小。总的来看,降解后形成了羟基, C—H 键和 C—O 键减弱,说明 PBAT 可能在光氧化、水解等的作用下分子链发生了断裂。

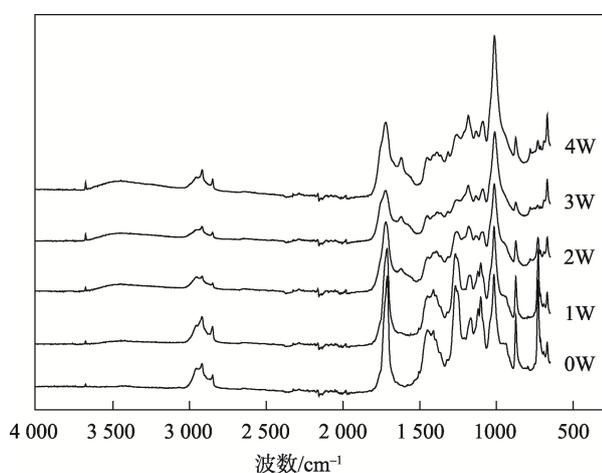


图1 经不同时间氙灯老化处理样品的红外光谱图
Fig.1 Infrared spectrum of samples aged by xenon lamp at different time

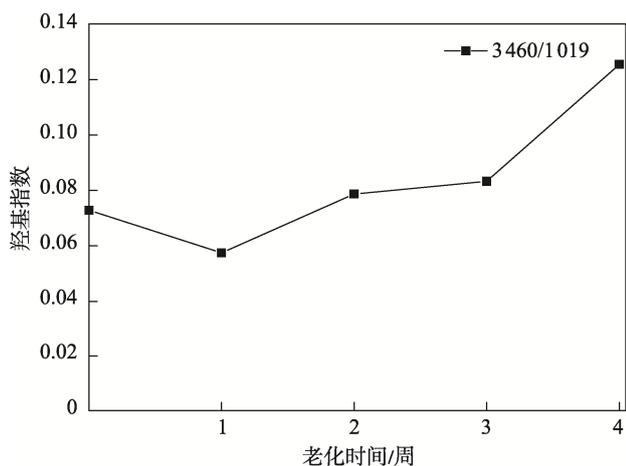


图2 经不同时间氙灯老化处理样品的羟基指数
Fig.2 Hydroxyl index of samples aged by xenon lamp at different time

2.2 老化时间对熔点的影响

采用 DSC 对样品 0W—4W 进行分析,得到的熔融曲线见图 5。从图 5 中可以发现,未经老化的样品

0W 其熔点在 $120\ ^\circ\text{C}$ 附近,与文献值一致^[14];经氙灯老化 1 周后,样品只在 $120\ ^\circ\text{C}$ 附近出现了一个极其微弱的熔融平台;随着氙灯老化时间的进一步增加,样品的熔点消失。这可能是由于 PBAT 对氙灯老化较为敏感,1 周的老化作用即对样品的结晶结构造成了较大程度的破坏,导致了熔点的消失。

2.3 老化时间对热稳定性的影响

采用 TGA 对样品 0W—4W 进行分析,得到的热失重曲线见图 6。当聚合物材料质量损失达到 10%时,材料已经经历了严重的老化和降解,已不适合继续使用^[15-16]。统计图 6 中各样品在质量损失率为 10%所对应的时间,见表 1。从表 1 可以看出,随老化时间的增加,各样品质量损失 10%所对应时间逐渐减小,说明样品的热稳定性随老化时间的增加逐渐变差。

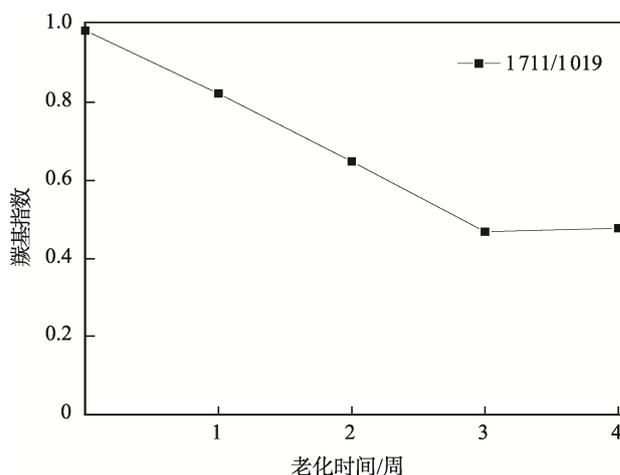


图3 经不同时间氙灯老化处理样品的羰基指数
Fig.3 Carbonyl index of samples aged by xenon lamp at different time

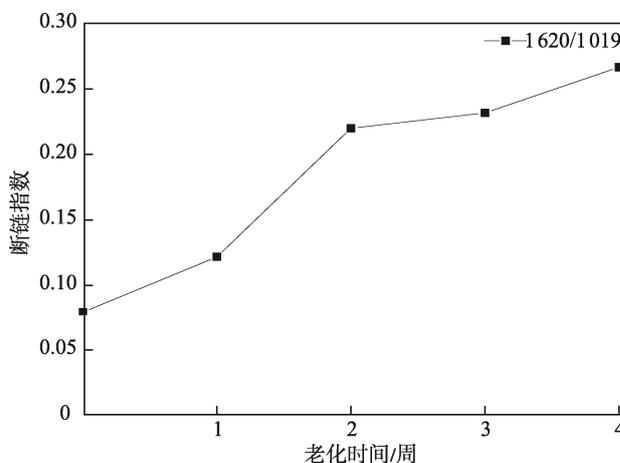


图4 经不同时间氙灯老化处理样品的断链指数
Fig.4 Chain breakage index of samples aged by xenon lamp at different time

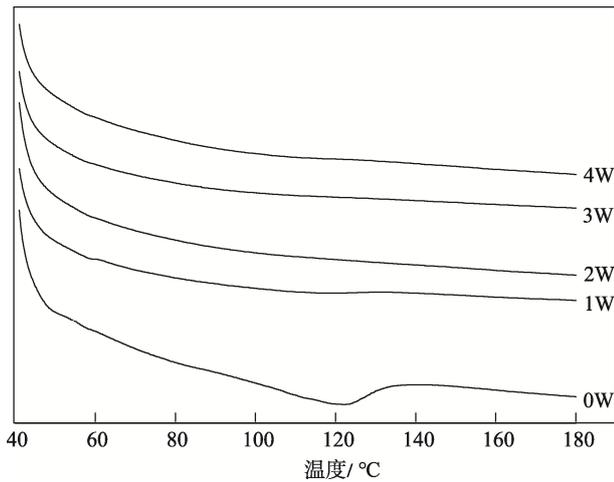


图 5 经不同老化处理样品的熔融曲线
Fig.5 Melting curve of samples under different aging treatments

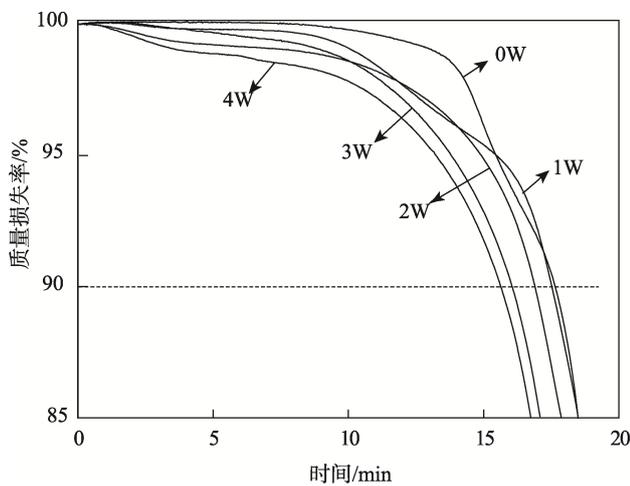


图 6 经不同时间氙灯老化处理样品的热失重结果
Fig.6 Results of thermal weight loss of samples aged by xenon lamp with different time

表 1 经不同老化时间处理样品质量损失 10%所对应时间
Tab.1 Time corresponding to 10% weight loss of samples treated with different aging time.

样品	质量损失 10%所对应时间/min
0W	17.6
1W	17.5
2W	16.9
3W	16.0
4W	15.6

2.4 老化时间对表面形貌的影响

采用扫描电镜对样品 0W—4W 进行表面形貌分析, 结果见图 7。从图 7 中可以看出, 未老化的样品及老化时间较短的样品其表面形貌较为光滑; 当老化时间为 3 周时, 样品表面出现鳞片状形貌并出现个别

孔洞; 当老化时间为 4 周时, 样品表面已出现明显孔洞, 样品结构被进一步破坏。

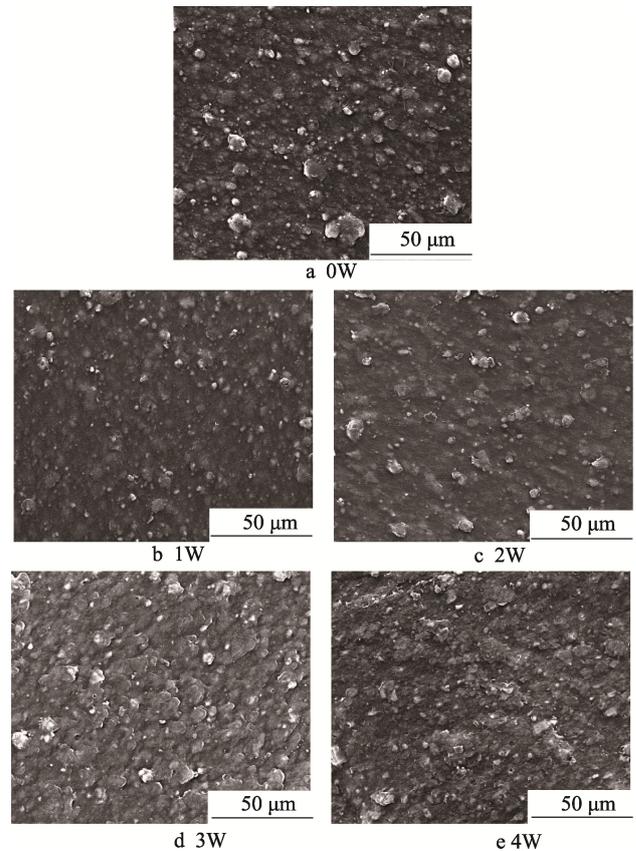


图 7 老化时间对表面形貌的影响
Fig.7 Effect of aging time on surface morphology.

3 结语

文中采用氙灯老化法对 PBAT 农膜样品进行了不同时间的光氧老化实验。通过羟基指数、羰基指数和断链指数对不同光氧老化过程中断链及氧化产物的生成规律进行研究, 结果发现, 随着老化时间的增加, 样品羟基指数及断链指数不断增加, 羰基指数不断减小, 同时 DSC 和 TGA 结果也显示样品结晶结构被逐步破坏, 同时热稳定性变差。

从扫描电镜结果来看, 随着老化时间的增加, 样品表面逐渐出现鳞片状形貌及孔洞, 样品结构被逐渐破坏。

总的来看, PBAT 在光氧化、水解等的作用下产生了一系列老化现象, 样品的结构和性能均遭到了较大的破坏。

参考文献:

[1] 严昌荣, 刘恩科, 舒帆, 等. 我国地膜覆盖和残留污染特点与防控技术[J]. 农业资源与环境学报, 2014,

- 31(2): 95-102.
- YAN Chang-rong, LIU En-ke, SHU Fan, et al. Review of Agricultural Plastic Mulching and Its Residual Pollution and Prevention Measures in China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(2): 95-102.
- [2] 卜红宇, 胡健, 孙滔, 等. PP/PBAT 薄膜阻隔性对沙葱采后品质及菌相结构的影响[J]. *包装工程*, 2021, 42(15): 56-64.
- BU Hong-yu, HU Jian, SUN Tao, et al. Barrier Properties of PBAT/PP Blend Films and the Effects on Post-harvest Quality and Microbiological Population of *Allium Mongolicum* Regel[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(15): 56-64.
- [3] 王蕾, 陈晨伟, 戴方沁, 等. PBAT/ZSM-5 分子筛共混薄膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2021, 42(21): 86-92.
- WANG Lei, CHEN Chen-wei, DAI Fang-qin, et al. Preparation and Properties of PBAT/ZSM-5 Zeolite Blending Film[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(21): 86-92.
- [4] 周承伟, 张玉, 吴智华. 填充复合材料 PBAT 的降解性能研究[J]. *塑料科技*, 2013, 41(9): 63-66.
- ZHOU Cheng-wei, ZHANG Yu, WU Zhi-hua. Study on Degradation Properties of Filled PBAT Composite[J]. *Plastics Science and Technology*, 2013, 41(9): 63-66.
- [5] WU C S. Characterization of Cellulose Acetate-Reinforced Aliphatic-Aromatic Polyester Composites[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2012, 87: 1249-1256.
- [6] WU C S. Utilization of Peanut Husks as a Filler in Aliphatic-Aromatic Polyesters: Preparation, Characterization, and Biodegradability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97: 2388-2395.
- [7] JAO W C, LIN C H, HSIEH J Y, et al. Effect of Immobilization of Polysaccharides on the Biocompatibility of Poly(Butylenedipate-Co-Terephthalate) Films[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(8): 543-553.
- [8] 代军, 晏华, 郭骏骏. 基于红外光谱法的 PE-HD 光氧老化行为及氧化物生成规律[J]. *中国塑料*, 2015, 29(8): 82-86.
- DAI Jun, YAN Hua, GUO Jun-jun. Degradation Behavior and Oxidation Products Analysis for High Density Polyethylene by Photo-Oxidation Aging Based on Infrared Spectra Analysis[J]. *China Plastics*, 2015, 29(8): 82-86.
- [9] 郭骏骏, 晏华, 包河彬. 聚烯烃老化评价实验方法评述[J]. *中国塑料*, 2014, 28(4): 14-22.
- GUO Jun-jun, YAN Hua, BAO He-bin. An Overview of Evaluation Testing Methods on Degradation of Polyolefins[J]. *China Plastics*, 2014, 28(4): 14-22.
- [10] 陈旭, 刘燕峰, 刘青曼, 等. 苧麻纤维增强复合材料的光老化性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(4): 98-103.
- CHEN Xu, LIU Yan-feng, LIU Qing-man, et al. Photoaging Properties of Ramie Fiber Reinforced Composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4): 98-103.
- [11] WENG Yun-xuan, JIN Yu-juan, MENG Qing-yang, et al. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend under Soil Conditions[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(5): 918-926.
- [12] 曲萍, 郭宝华, 王海波, 等. PBAT 全生物降解地膜在玉米田中的降解特性[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(17): 194-199.
- QU Ping, GUO Bao-hua, WANG Hai-bo, et al. Degradation Characteristics of PBAT Mulch in Maize Field[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(17): 194-199.
- [13] 代军, 晏华, 郭骏骏. 低密度聚乙烯 DSC 原位加速热老化特性研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(7): 7085-7091.
- DAI Jun, YAN Hua, GUO Jun-jun. Study on Aging Properties of Low Density Polyethylene by In-Situ Accelerated Thermal Aging[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(7): 7085-7091.
- [14] 宁平, 陈明月, 肖运鹤. 淀粉填充改性 PBAT 的结构与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(7): 116-119.
- NING Ping, CHEN Ming-yue, XIAO Yun-he. Study on Starches Filled Degradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Modified by Compatibilizers[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(7): 116-119.
- [15] 孙梦捷, 王国雨, 邵秋凤, 等. 热重分析聚亚苯基砜奶瓶的原位加速老化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7148-7151.
- SUN Meng-jie, WANG Guo-yu, SHAO Qiu-feng, et al. Study on In-Situ Accelerated Aging of Polyphenylene Sulfone Feeding-Bottles by Thermogravimetric Analysis[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(21): 7148-7151.
- [16] 张治国, 尹红. 聚氧丙烯醚的非等温热分解动力学及寿命[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2006(4): 689-693.
- ZHANG Zhi-guo, YIN Hong. Non-Isothermal Decomposition Kinetics and Lifetime of Polyoxypropylene Ether[J]. *J Zhejiang Univ Eng*, 2006(4): 689-693.