

可降解 PEO 的改性及其与 PBAT 共混薄膜的制备与性能优化

张 宁, 孙向辉

(河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 以草酸二甲酯和乙二醇为原料, 基于熔融缩聚法制备了特性粘度 1.36 dL/g 的 PEO。通过核磁共振氢谱和红外光谱对其分子结构进行了表征, 利用凝胶渗透色谱仪、差示扫描量热仪、万能材料试验机对其热性能和机械性能进行了测试。将所得 PEO 与不同质量分数的 PBAT 进行了共混吹膜, 并测试了其对水蒸气和氧气的阻隔能力。25% 质量分数的 PEO 共混膜在家庭堆肥条件下 174 天和工业堆肥条件下 132 天的降解率达到了 90% 以上, 能够满足家庭和工业堆肥的降解标准。

关键词: PEO 聚酯; 吹塑薄膜; 阻隔性能; 家庭堆肥; 工业堆肥

中图分类号: TQ316

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2025)03-0023-05

0 引言

一次性塑料产品给我们现代生活带来了极大的方便与快捷, 但人们同时也在不断地承受着塑料废弃物造成的环境和健康问题^[1-3]。为了解决这一棘手难题, 研究人员开发出了一类兼具便捷性和可降解性的生物可降解材料^[4-6]。目前市场上的生物可降解材料主要是柔性的聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯类(PBAT/PBST/PBS)和刚性的聚乳酸(PLA)及少量聚乙醇酸(PGA)和聚羟基烷酸酯(PHA), 已经在可降解膜袋、一次性餐具、发泡材料、物流包装、医疗器械、生物制药等领域得到了广泛的应用^[7-9]。但上述可降解材料的价格明显高于传统聚烯烃类产品。另外, 大部分的一次性塑料及其碎片最终会流向广阔的海洋, 但是市场上主流的 PBAT 和 PLA 类制品都无法在海水中生物降解^[10-11]。

如何在保证材料使用性能的前提下, 降低一次性塑料制品的使用成本, 并赋予其海洋降解性能, 成为科学界和产业界面临的一项亟待解决的问题^[12-13]。聚草酸乙二醇酯(PEO)的原料单体分别为草酸/草酸二甲酯和乙二醇, 两者均为最廉价的大宗煤化工

产品, 价格为 5000—7000 元/吨, 具有显著的成本优势, 有望消除目前可降解材料价格高昂的痛点^[14]。魏志勇等人^[15]研究发现, PEO 在海洋降解条件下, 6 天后样品表面就有明显的水解现象, 6—18 天随着水分子不断进入聚合物内部, PEO 的降解速率明显加快。然而, PEO 材料并没有得到足够的重视, 这可能是由于草酸酯较低的耐热性和较高的熔点导致的聚合及加工窗口太窄的原因。王建等人^[16]探究了由于草酸基单体(草酸、草酸二甲酯、草酸二乙酯)热稳定差导致难以得到高分子量聚草酸酯的难题, 以具有较好的热稳定性的草酸乙二醇酯低聚物(OEO)作为新的草酸基单体, 与多种脂肪族二元醇聚合, 制备了高分子量的聚草酸酯, 并对其结晶动力学、机械性能和降解性能进行了详细表征。田俊凯等人^[17]为解决直接聚合 PEO 粘度低的问题, 在 170 ℃、氯化亚锡催化下直接熔融缩聚, 随后在 125 ℃ 下固相缩聚了 40 h, 制备了特性粘度 0.23 dL/g 的 PEO。但固相缩聚法的时间太长, 且其分子量也远没有达到可注塑或吹膜的要求。本文通过控制聚合工艺过程, 制备了相对分子量较高的 PEO 材料, 对其分子结构、热性能和机械性能进行了表征。将 PEO 与市售 PBAT

收稿日期: 2025-03-03

基金项目: 河南省科技攻关项目(25210230069)

第一作者简介: 张宁(1991—), 男, 河南南阳人, 讲师, 硕士, 主要从事材料合成、加工等研究。

进行了共混吹膜,对其水蒸气和氧气的阻隔性能进行了测试和分析。最后验证了共混物可满足家庭和工业堆肥的降解标准。

1 试验部分

1.1 主要原料

草酸二甲酯和乙二醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三氧化二锑,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;抗氧剂,巴斯夫 168 和 1010(按照质量比 2:1 复配);扩链剂,巴斯夫 ADR-4468;开口剂和润滑剂等助剂,河南瑞奇特化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

核磁共振氢谱仪, AVANCE NEO 400M 型,瑞士布鲁克公司;红外光谱仪, Nicolet Nexus-670, 美国尼高力公司;差示扫描量热仪, TA Q-20, 美国 TA 公司;热重分析仪, TGA 209-F1, 德国耐驰公司;万能材料试验机, Instron-5944, 美国英斯特朗公司;凝胶渗透色谱仪, Waters-1525, 美国沃特世公司;降解堆肥设备, 自制;双螺杆挤出机, SJSL-20, 南京永杰化工机械制造有限公司;吹膜机, XH-430B, 广东锡华机械有限公司。

1.3 样品的制备

1.3.1 PEO 的制备

向装有机械搅拌和氮气保护的 250 ml 三口瓶中加入摩尔比为 1:1.1 的草酸二甲酯和乙二醇,在 100 °C 油浴下搅拌 0.5 h,然后在 170 °C 下反应 4 h 至副产物到达 90% 时结束酯化阶段。加入草酸二甲酯质量分数 0.5 % 的三氧化二锑,逐渐缓慢抽真空至 800 Pa,并维持 1 h。最后将温度升高到 190 °C,绝对压力控制在 100 Pa 以内,抽真空 4 h 后结束反应,破碎玻璃瓶,取出产物 PEO,待用。

1.3.2 PBAT 与 PEO 共混料的制备

将粉碎后的 PEO 样品与不同质量的 PBAT 共混,加入适量的抗氧剂、润滑剂等功能助剂,手动摇匀。双螺杆挤出机的下料端设置温度 80 °C,第二区设置为 160 °C,第三区和模头温度均为 180 °C,其余各温区均为 190 °C,螺杆转速为 200 rpm,下料速率为 10 kg/h。共混料挤出后,经过风冷、切粒、烘干、包装等工序,以 PBAT-PEO-*X* 命名,其中 *X* 代表 PEO 的质量分数。

1.3.3 PBAT-PEO-*X* 共混料的吹膜

小型吹膜机的各区温度均设置为 185 °C,料斗区接循环水冷却(25 °C)。将所得共混料倒入小型吹膜机的料斗,螺杆转速为 20 rpm,卷绕速率为 10 rpm。

1.4 测试与表征

核磁表征:以氘代 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅氧烷(TMS)为内标,样品浓度 5 mg/ml。

红外表征:溴化钾压片法,KBr 预先 80 °C 烘干 6 h,与 PEO 样品混合研磨、压片测试。扫描次数 16,频次 4 cm^{-1} ,范围 4000—500 cm^{-1} 。

差示扫描量热分析:氮气氛围,以 50 °C/min 的速率从室温升到 185 °C,保温 3 min 以消除热历史,再以 10 °C/min 降温到 20 °C 以记录其结晶性能,最后以 10 °C/min 升温到 185 °C 得到其熔点及结晶度等数据。

热重分析:氮气氛围,将 10 mg 烘干后的 PEO 样品放置在坩埚中,以 10 °C/min 的速率从 50 °C 升温到 800 °C。

特性粘度测试:采用乌式粘度计,温度为 $25 \pm 0.3\text{ °C}$,样品浓度为 5 mg/ml。

高效凝胶渗透色谱仪:以三氯甲烷为溶剂,浓度 5 mg/ml,聚苯乙烯(PS)为标样。

机械性能测试:参照 GB/T 1040.2—2006,测试 5 次取平均值,纯 PEO 的拉伸速率为 5 mm/min,共混膜的拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能测试:参照 GB/T 9341—2008。

堆肥测试:实验依据 ISO 14855,家庭堆肥温度为 25 °C,工业堆肥温度为 58 °C。将物料粉碎,与土壤为基体的固体培养基混合,挥发组分质量百分比为 30 %,含水量为 50 %。

阻隔性能测试:水蒸气阻隔依据 GB/T 1037—2021,氧气阻隔性能测试依据 GB/T 1038—2000。

2 结果与讨论

2.1 PEO 的结构表征(核磁氢谱与红外光谱)

本研究对所得 PEO 的分子结构进行了核磁氢谱表征,如图 1 所示。结果表明,谱图在 4.58 ppm 处标记为 H_1 的峰对应着 PEO 结构中乙二醇骨架上的亚甲基氢原子。在 4.64 ppm 处标记为 H_6 的另一个稍大的峰对应着稳定的六元环状副产物的峰,可能为草酸二甲酯和乙二醇脱两分子水链段回咬形成或者是 PEO 分子链段热分解形成的,该副产物应优化聚合工艺去除。在 4.43 (H_3) 和 3.75 (H_4) ppm 处的两个峰对应着二乙二醇骨架上的两种化学位移的亚甲基峰,表明乙二醇分子醚化形成了二乙二醇,并聚合进入聚合物分子链段中,柔性二乙二醇链段的生成及嵌入能够改善 PEO 材料的脆性。3.64 ppm 和 4.22 ppm 处的微弱峰为封端乙二醇残基上的亚甲基峰。结果表明,

PEO 材料被有效合成。

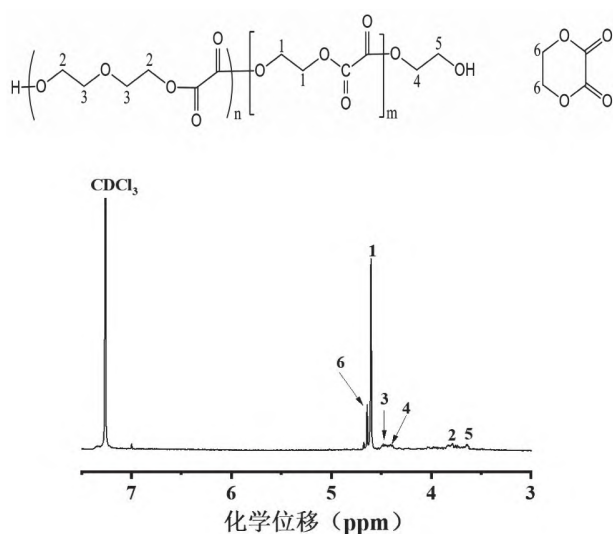


图1 PEO 的核磁共振氢谱图

本研究进一步对所得 PEO 产物进行红外表征, 如图 2 所示。2962 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 的非对称伸缩振动峰, 而在 2893 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰。1741 cm^{-1} 和 1768 cm^{-1} 的峰对应的是酯基上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1188 cm^{-1} 处的强吸收峰是 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。谱图在 3400 cm^{-1} 附近呈现出一个强吸收峰, 对应的是残留在聚合物中的端羟基。红外吸收峰的结果进一步证明了 PEO 材料被有效合成。

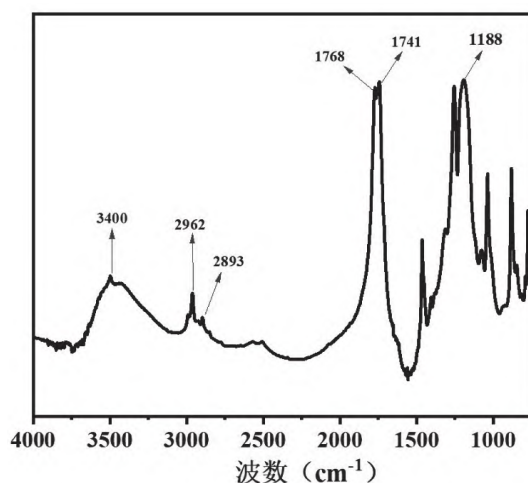


图2 PEO 的红外光谱图

2.2 PEO 的物性总结

利用凝胶渗透色谱仪、差示扫描量热仪、万能材料试验机对合成产物 PEO 的热性能和机械性能进行了测试, 结果如表 1 所示。基于熔融缩聚法制备了重均分子量为 12.6×10^4 Da, 特性粘度 1.36 dl/g 的 PEO, 其熔点为 180.5 $^{\circ}\text{C}$, 结晶温度为 108.9 $^{\circ}\text{C}$, 玻璃化温度为 34.8 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 PEO 的物性总结

项目	数值
MW ($\times 10^4$ Da)	12.6
PDI	1.72
拉伸强度 (MPa)	76.2
弹性模量 (MPa)	8649
断裂伸长率 (%)	3.9
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	180.5
结晶温度 ($^{\circ}\text{C}$)	108.9
玻璃化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	34.8
颜色	白色

2.3 PEO 的机械性能

对 1A 型的 PEO 样条进行了拉伸性能测试, 并与同类可降解材料 PGA 和 PLA 性能进行对比, 如图 3 所示。从拉伸强度、弯曲强度及断裂伸长率三个关键指标来看, PEO 的性能介于 PGA 和 PLA 之间, PEO 的拉伸强度更接近于商品 PLA, 而其断裂伸长率更接近于 PGA。

表 2 PEO 与 PGA 和 PLA 的机械性能对比

	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
PGA	120 ± 11	200 ± 14	4.3 ± 0.21
PEO	76 ± 8	135 ± 11	3.9 ± 0.19
PLA	68 ± 6	113 ± 12	6.9 ± 0.36

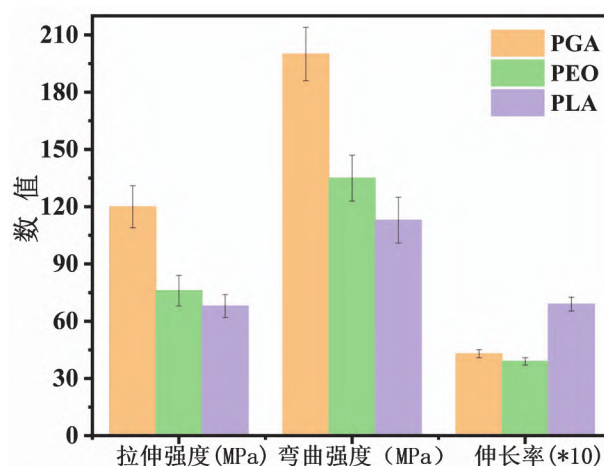


图3 PEO 样条的机械性能及其与竞品的对比

2.4 PBAT-PEO-X 共混膜的阻隔性能

将不同质量的 PEO 与 PBAT 共混, 吹膜后的样品放置在气体渗透测试仪和水蒸气透过率测试仪上进行阻隔性能的测试。为避免膜厚度的影响, 实验结果均以透过系数呈现, 如表 3 所示。结果表明, 随着 PEO 含量从 5% 增加到 25%, 共混膜对水蒸气和氧气的透过系数均下降, 阻隔性能逐渐增加, 继续增加 PEO 含量到 30% 时阻隔性能开始下降, 这是由于 PEO 具

有较规整的分子结构和较强的分子间极性,能够促进PEO细微晶体的形成,赋予其较小的自由体积和分子间隙,而PBAT是共聚物,分子结构杂乱,分子间存在大量柔性链段,导致其分子间自由体积较大,对气体的阻拦性较差。对于相同膜材料,水蒸气与氧气透过系数相差约100倍,这是由于PBAT和PEO分子链段均为极性,在小分子“吸附—扩散—溶解—解吸附”的过程中,扩散和溶解是决定性因素。根据相似相容原理,极性的水蒸气能够很好地通过膜材料,而非极性的氧气分子则很难“溶解”在分子链段中。

2.5 PBAT-PEO-25% 共混膜的家庭和工业堆肥降解

由于PEO质量分数为25%的共混膜对水蒸气和氧气的阻隔性能最优,在高端食品包装等领域具有巨大的应用潜力,因此探究了此配比共混膜的堆肥降解情况。分别按照ISO 14855规定的家庭和工业堆肥测试条件,将PBAT-PEO-25%共混样品放置在降解反应装置中,以纤维素为参比样品,如图4所示。结果显示,纤维素的家庭和工业堆肥降解速率在整个周期内整体上快于PBAT-PEO-25%,

这得益于纤维素的多孔结构及表面丰富的亲水基团使水分子很容易渗透进分子链段内部,加速了聚合物整体的降解速率。在第20—60天, PBAT-PEO-25%的家庭堆肥降解率快于纤维素,这可能是由于共混料中的PEO在此阶段大量快速降解的结果。共混样品在家庭堆肥的第174天和工业堆肥的第132天降解率就超过了90%,表明该共混组分能够满足家庭和工业堆肥的要求^[18-19]。

表3 不同PEO质量分数的PBAT-PEO-*X*共混膜的氧气/水蒸汽透过系数

共混膜	氧气透过系数	水蒸气透过系数
	$10^{-14} [\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})]$	$10^{-14} [\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{Pa})]$
PBAT-PEO-5%	0.153	11.352
PBAT-PEO-10%	0.135	10.463
PBAT-PEO-15%	0.123	8.479
PBAT-PEO-20%	0.118	6.547
PBAT-PEO-25%	0.112	5.268
PBAT-PEO-30%	0.124	5.619
PBAT-PEO-35%	0.135	6.362

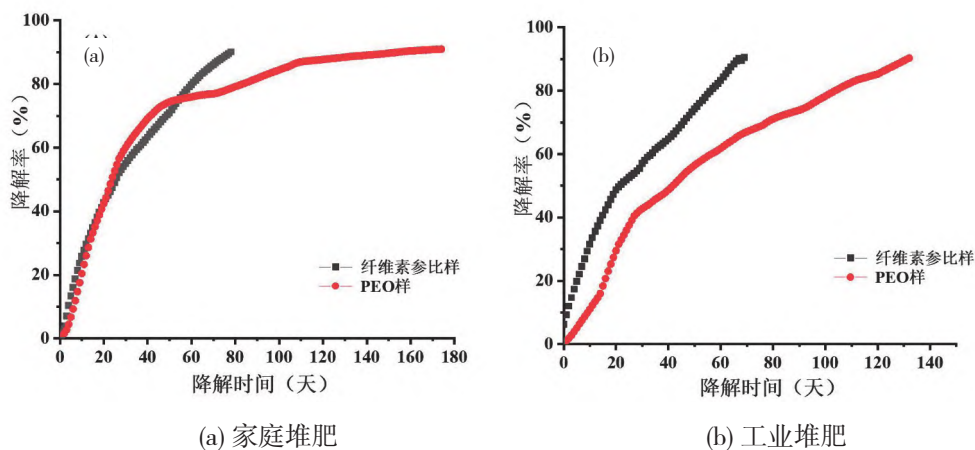


图4 PBAT-PEO-25%的生物降解曲线

3 结论

本文以草酸二甲酯和乙二醇为原料,通过控制聚合工艺过程,制备了重均分子量为 12.6×10^4 Da,特性粘度为1.36 dl/g的PEO,其熔点为180.5℃,结晶温度为108.9℃,玻璃化温度为34.8℃。对制得的1A型的PEO样条进行拉伸性能测试,其性能介于PGA和PLA之间,其拉伸强度更接近于商品PLA,而其断裂伸长率更接近于PGA。PBAT-PEO-25%共混膜在保持优异阻隔性能的同时,经降解验证,也能够满足家庭和工业堆肥降解标准;同时,PEO还显著降低了一次性塑料的生产成本,为可降解包装材料

的开发提供了新思路。

参考文献:

- [1] 郑强. 塑料与“白色污染”刍议[J]. 高分子通报, 2022(4):1-10.
- [2] 马敏东, 赵洋尘, 朱龙, 等. 人体微塑料污染特征及健康风险研究进展[J]. 环境科学, 2024, 45(1):459-469.
- [3] 刘锐涵, 王艳华, 赵建, 等. 土壤微塑料污染与生态健康风险[J]. 环境化学, 2022, 41(10):3214-3230.
- [4] 刘晓刚, 吴盛恩, 王庆飞, 等. 生物质塑料材料降解方式及效果的研究进展[J]. 中国造纸, 2024, 43(9):56-69.
- [5] 刘金凤, 者东梅, 杨勇, 等. 生物降解塑料的分类和应用研究进展[J]. 塑料科技, 2024(1):117-123.
- [6] 宋力, 赵晶晶, 王战勇, 等. 生物降解塑料降解技术及其前景

- 展望[J]. 塑料, 2020, 49(5):88–91.
- [7] 马志蕊, 尹甜, 蒋志魁, 等. PBS 及其复合膜的制备及应用研究进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(10):24–33.
- [8] 司鹏. PLA/PBAT 薄膜的制备及其降解性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2016.
- [9] 陈展, 周璨, 王雨萌, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯基生物可降解塑料在近海环境中的降解特征[J]. 海洋环境科学, 2024, 43(4):581–590.
- [10] 张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 等. 共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险[J]. 环境科学, 2023, 44(11):6172–6180.
- [11] 金林宇, 何思远, 李丹, 等. 可降解材料现状及其在海洋领域的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(19):108–115.
- [12] 张静, 赵艳, 陈思宝, 等. 可降解共混塑料在海水中的光降解研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(7):81–89.
- [13] 丘舒晴, 黄国勇, 应光国, 等. 海洋塑料垃圾的环境行为与生态效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(2):23–33.
- [14] 叶林敏, 黄乐乐, 段新平, 等. 煤经合成气制可降解聚乙醇酸的技术进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1):110–121.
- [15] ZHU T, YING L, LIN S, et al. Kilogram-scale preparation of poly(ethylene oxalate) toward Marine-degradable Plastics[J]. Macromolecules, 2023, 56(8), 3149–3159.
- [16] 王建. 高分子量草酸基聚酯的制备及水相降解性能[D]. 保定: 河北大学, 2023.
- [17] 田俊凯, 靳琳琳, 杨卫东, 等. 熔融缩聚/固相缩聚合成聚草酸乙二醇酯及其性能表征[J]. 高分子通报, 2020(7):38–45.
- [18] 朱佳欢, 石鑫杰, 孙梦捷, 等. 国内外可家庭堆肥塑料检测和评价标准的研究[J]. 塑料助剂, 2022(6):38–42.
- [19] 王赛博, 何忠胜. 聚乙醇酸薄膜材料制备及其性能[J]. 塑料工业, 2024, 52(7):65–69.

The Modification of Degradable PEO with PBAT and Its Preparation and Performance Optimization for Film Blowing

ZHANG Ning, SUN Xianghui

(School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Polyethylene oxalate (PEO) with the characteristic viscosity of 1.36 was prepared by melt polycondensation using dimethyl oxalate and ethylene glycol as raw materials. The molecular structure was characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and infrared spectrum, the thermal and mechanical properties were characterized by gel permeation chromatography, differential scanning calorimetry and universal material testing. The obtained PEO was blended with PBAT for blown film, and the barrier properties against water vapor and oxygen were tested. The degradation rate of PBAT-PEO-25% reached over 90% after 174 days under household composting conditions and 132 days under industrial composting conditions, meeting the degradation standards for both household and industrial composting.

Key words: polyethylene oxalate; blown film; barrier property; home composting; industrial composting

(责任编辑 吕春红)