http://pmse.scu.edu.cn

不同共聚组成聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯的制备及相对分子质量

李露露，张成峰，张先明

（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，浙江 杭州 310018）

摘要：聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是目前最常用的可生物降解塑料之一，但在对其开展的研究中，缺乏对相对分子质量测定的详细探讨。文中通过合成共聚组成可控的PBAT，研究了PBAT的结构对其相对分子质量测定的影响规律。在使用尺寸排除色谱法测定相对分子质量的过程中，采用良溶剂二氯甲烷替代常用的四氢呋喃，可避免因溶解度低引起的双峰结果的干扰，实现不同共聚组成PBAT相对分子质量的准确测定。此外，首次测定了不同共聚组成PBAT的折光指数增量，并将其用于超高效聚合物色谱-多角度激光光散射仪-示差检测器联用中，测定了PBAT的绝对分子量；将所测绝对重均分子量与特性黏度拟合，得到Mark-Houwink方程的相关参数 a=0.74，K=4.33×10^{-4}。基于优化后的相对分子质量测定手段，研究了所测得的PBAT相对重均分子量与绝对重均分子量的关系。其工作丰富了PBAT的相对分子质量测定手段，揭示了PBAT结构和溶剂对相对分子质量测定的影响方式，对PBAT的相对分子质量表征具有重要的借鉴意义，有助于更深入地理解PBAT相对分子质量对其性能及应用的影响。

关键词：聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯；结构表征；相对分子质量；绝对分子量

中图分类号：TQ323.4^{+}1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-7555（2023）09-0019-08

聚合物材料具有成本低、功能丰富、可大规模生产等优势，广泛应用于航空、汽车、医疗、食品等领域[1]。但目前生产和生活中常用的聚合物材料，如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等，由于难以降解而带来环境污染问题，因此发展环境友好的可生物降解材料具有重要意义。聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)具有良好的物化性能[2]，是目前最受欢迎的可生物降解高分子材料之一。PBAT可通过将对苯二甲酸(PTA)、己二酸(AA)和1,4-丁二醇(BDO)直接熔融酯化制得，其芳烃结构提供了共聚物优异的物理性能，而脂肪烃结构可促进其在多种条件下的降解[3~5]。目前，对PBAT材料的结构调控和成型制备研究正不断地进行，特别是薄膜吹塑成型及其他薄膜产品的生产[1, 6]。

相对分子质量和分子量分布是聚合物材料的重要结构参数，与材料的结晶度[7]、溶解度[8]、相变温度[9]等密切相关，进而影响其力学性能、流变性能、加工性能和加工条件的选择，因此，确定聚合物材料的相对分子质量和分子量分布是建立结构-性能关系的关键之一。作为可生物降解材料，PBAT的相对分子质量是判断其是否可生物降解的重要指标[10]；在对PBAT的改性研究中，PBAT的相对分子质量对改性材料的性能也有着显著的影响[11]。但目前涉及PBAT相对分子质量的相关研究中并未有对PBAT本身相对分子质量测定的详细探究，且涉及的PBAT样品种类单一，仅局限于酸单体摩尔比(AA和PTA)为5:5的PBAT，缺乏对不同结构组成PBAT的相对分子质量表征。考虑到PBAT是三元共聚物，其中的共聚单体组成对其结构与性能有显著影响，研究不同结构组成PBAT的相对分子质量和分子量分布是非常必要的。

除了相对分子质量，PBAT在绝对分子量测定方

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0196
收稿日期：2022-11-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51103135)；浙江省人才项目(2019R52012)
通讯联系人：张先明，主要从事高分子复合材料研究，E-mail: zhangxm@zstu.edu.cn

面也存在明显空白。目前仍未有PBAT绝对分子量测定的研究报道。在绝对分子量的测定与分析中，折光指数增量(d*n*/d*c*)是必须使用的参数。部分聚合物/溶剂体系的d*n*/d*c*值可以从文献中查到，如聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等[12]，但目前文献尚未提供PBAT在任何溶剂体系中的d*n*/d*c*值，故亟待填补这一关键参数的空白。开展绝对分子量测定研究对PBAT的结构表征具有重要参考意义。

针对以上问题，本文将从以下几个方面对PBAT的相对分子质量表征进行研究。首先通过投料比调节合成酸单体比例可控的PBAT，探究了其结构对相对分子质量测定的影响；基于相对分子质量测定出现的双峰现象分析溶剂的影响方式，通过溶剂调整优化相对分子质量测定。首次测定了PBAT在溶剂中的d*n*/d*c*值，并通过多仪器联用测定了PBAT的绝对分子量，研究了绝对分子量与特性黏度的关系。基于上述研究结果优化了PBAT的相对分子质量与绝对分子量的测定手段，并进一步探讨了所测相对分子质量与绝对分子量之间的关系，有助于更深入地了解PBAT相对分子质量对其性能及应用的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

BDO、AA、PTA、1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、四氢呋喃(THF，色谱级)、六氟异丙醇(HFIP)、二氯甲烷(DCM，色谱级)：均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。PBAT聚合所用催化剂为自制催化剂。

1.2 PBAT的制备

制备两酸单体投料摩尔比(AA和PTA)分别为4:6，5:5，5.5:4.5和6:4的PBAT，并标记为PBAT(40/60)，PBAT(45/55)，PBAT(50/50)和PBAT(60/40)。在3 L反应釜中一次性投入BDO，AA和PTA，醇酸摩尔比为1.4:1，催化剂根据生成PBAT的理论量加入300 × 10^{-6}。在N_2氛围下进行酯化，酯化温度185~205 ℃，压力为常压，酯化出水量达到理论值时酯化结束；体系抽真空至150 Pa以下，开始缩聚，缩聚温度245~255 ℃，当体系搅拌功率从起始47 W升至75 W时结束反应；将产物从反应釜底部挤出、冷却、切粒，70 ℃真空干燥24 h。此外，通过调控搅拌功率预期值，制备系列两酸单体摩尔比(AA和PTA)为5:5的不同相对分子质量的PBAT，样品命名为PBAT(50/50)-x，x为预设搅拌功率。

1.3 测试与表征

1.3.1 *核磁共振分析*：使用德国BRUKER公司AV400型核磁共振波谱仪表征PBAT的组成及结构，包括^{1}H- NMR、^{13}C-NMR、二维核磁共振波谱HSQC；测试条件为400 MHz，25 ℃，内标物为四甲基硅烷。

1.3.2 *尺寸排除色谱法*(SEC)：采用美国安捷伦公司PL-GPC50常温凝胶渗透色谱仪(GPC)，标样为聚苯乙烯(PS)，配制质量浓度为5 mg/mL的PBAT样品溶液，使用0.22 μm针头式滤器过滤至样品瓶中进行测试。

1.3.3 *特性黏度*([η])测试：在25 ℃恒温水浴中使用Ubbelohde型乌氏黏度计测试[η]。称取125 mg PBAT样品溶解在25 mL的1,1,2,2-四氯乙烷-苯酚溶液(质量比1:1)中，记录配制的样品溶液在乌氏黏度计中的流出时间，按照国标GB/T 14190-1993计算得到样品的[η]。

1.3.4 *示差检测器*(RID)分析：采用美国Wyatt公司Optilab T-rEX型示差折光检测器，检测波长658 nm，测试温度25 ℃。配制质量浓度4 mg/mL的PBAT样品溶液作为母液，再将其稀释分别得到质量浓度为4 mg/mL，3 mg/mL，2 mg/mL，1 mg/mL和0.5 mg/mL的PBAT样品溶液，用于d*n*/d*c*值的测试。将样品溶液按质量浓度由小到大的顺序经0.22 μm针头式滤器注入RID样品池，每个样品时间间隔为4 min，每个浓度对应的信号响应值拟合得d*n*/d*c*值。

1.3.5 *超高效聚合物色谱-多角度激光光散射仪-示差检测器联用*(APC-MALLS-RID)分析：使用美国Waters公司ACQUITY型超高效聚合物色谱、美国Wyatt公司DAWN HELEOSⅡ型多角度激光光散射仪，采用聚四氟乙烯微孔滤膜对流动相溶剂进行抽滤，配置2 mg/mL的PBAT样品溶液，使用0.22 μm针头式滤器过滤至样品瓶中进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PBAT的组成及结构

PBAT作为可生物降解塑料，当PTA含量超过55%后，其力学性能增加但降解性能减弱。综合考虑PBAT力学性能与降解性能，合成PBAT的酸单体摩尔比(AA和PTA)分别控制为4:6，5:5，5.5:4.5和6:4。为了确定所制备PBAT的组成及序列结构，首先利用核磁共振波谱进行分析。Fig.1(a)，Fig.1(b)和Fig.1(c)分别为PBAT(50/50)的^{1}H-NMR、^{13}C-NMR及

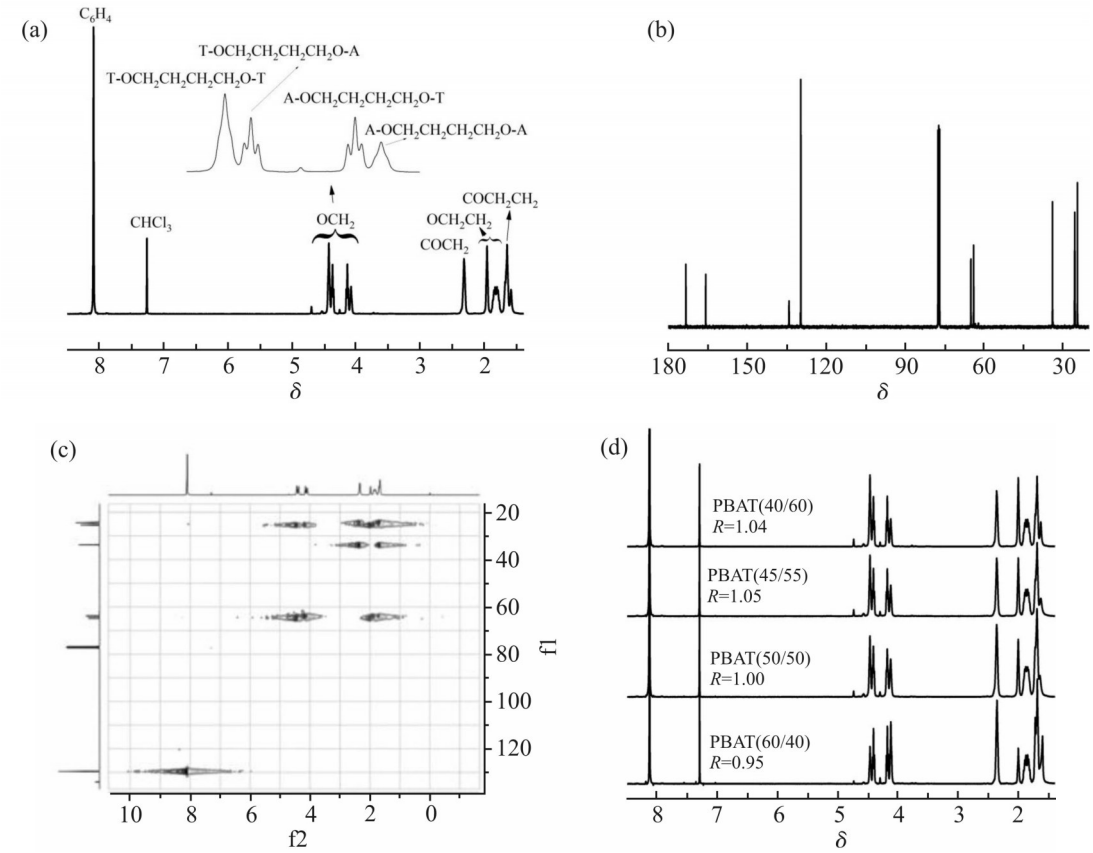


Fig. 1 NMR analysis of PBAT at different monomer ratios

(a): ^{1}H-NMR of PBAT(50/50); (b): ^{13}C-NMR of PBAT(50/50); (c): ^{13}C-^{1}H HSQC NMR of PBAT(50/50); (d): ^{1}H-NMR of PBAT at different monomer ratios

Tab. 1 Chemical shifts and assignments of the ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra of PBAT (50/50)

Sequence	Chemical shifts	
	^{1}H-NMR	^{13}C-NMR
-OC_6H_4-	8.10s	134.82
T-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-T	4.44t	64.96
T-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-A	4.39t	64.96
A-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-T	4.15t	63.93
A-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-A	4.09t	63.93
$COCH_2$-⋯	2.33t	33.88
T-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-T	1.97m	25.26
T-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-A	1.85m	25.50
A-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-T	1.83m	25.50
A-$OCH_2CH_2CH_2CH_2O$-A	1.69m	24.22
$COCH_2CH_2$-⋯	1.66m	24.57

s: singlet; t: triplet; m: multiple

二维 ^{13}C-^{1}H HSQC NMR 谱图。根据核磁谱图结果，基于原子核间的耦合/去耦情况，可得出不同原子核对应的核磁谱图峰位置，如 Tab.1 所示。进一步研究发现，^{1}H-NMR 谱图可直观区分不同序列结构的信号，因此将它用于 PBAT 的成分和序列分布分析。采用 δ8.10 (—OC_6H_4—)和 δ2.33 (—$OCOCH_2$…)的信号面积来分别确定 AA 和 PTA 的摩尔分数。根据峰面积计算可知，样品 PBAT(50/50)中的共聚组成(BA/BT)为 51/49，与投料比基本一致。

此外，2 种 BDO(B)质子(—OCH_2…和—OCH_2CH_2…)都对二元效应敏感，故分裂为 4 个多重态。其中，在 δ4.00~4.50 范围内的信号能很好地分离，以 δ4.44，4.39，4.15 和 4.09 为中心的三联体的面积分别对应于 TBT，TBA，ABT 和 ABA 序列的部分。Herrera 等[3]对与序列 AB 相邻的 T 或 A 单元出现的概率及序列长度的计算方式已有过充分的讨论。根据定义，无规度(R)可表示为与序列 AB 相邻的 T 或 A 单元出现的概率之和，当 R=1 时，表示聚合物为无规共聚物。计算结果表明，样品 PBAT(50/50)的无规度为 1.00。同样地，根据 Fig.1(d)计算可得，样品 PBAT(40/60)，PBAT(45/55) 和 PBAT(60/40) 的共聚组成比(BA/BT)分别为 40/60，43/57 和 57/43，相应的 R 分别为 1.04，1.05 和 0.95。结果表明，共聚组成与单体投料比基本一致，聚合反应完全，且合成的 PBAT 均为无规共聚物。

2.2 PBAT 的相对分子质量测定

2.2.1 THF 溶剂体系：基于上述不同结构组成的 PBAT，开展其相对分子质量表征研究。鉴于 THF 是 PBAT 相对分子质量测定常用的流动相和溶剂，首先采用 THF 作溶剂对 PBAT 进行 SEC 测试，结果如 Fig.2 所示。由图可知，n(AA):n(PTA)＞1 时，SEC 洗脱时间图中逐渐出现双峰，根据出峰的先后顺序分别标示为①和②峰。随着 PTA 含量的增加，①峰的峰值升高，峰面积增大。相应地，①峰对应高分子量区域。SEC 谱图出现双峰现象的原因可以从以下两方面进行阐释。一方面，不同酸单体比例的 PBAT 在 THF 中的溶解性有明显差异。随 PTA 含量的增加，PBAT 中的刚性基团逐渐增多，导致其在 THF 中的溶解性下降。其中，样品 PBAT(60/40)和 PBAT(50/50)在常温即可溶解，而随 PTA 含量的增加，样品 PBAT(45/55)和 PBAT(40/60)需加热才能完全溶解。另一方面，SEC 是将溶液中的高分子链按

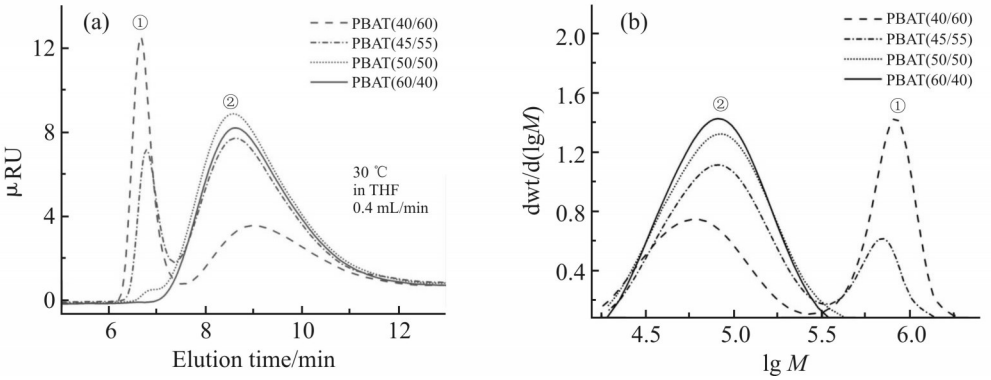


Fig. 2 Molecular mass of PBAT with different monomer ratios in THF
(a): elution time patterns; (b): molecular mass plots

Tab. 2 Number-average molar mass ($M_{n,\,SEC}$), weight-average molar mass($M_{w,\,SEC}$)and polydispersity($M_{w,\,SEC}$/$M_{n,\,SEC}$)of PBAT with different monomer ratios in DCM and THF

Sample	$M_{n,\,SEC}\times10^{-4}$		$M_{w,\,SEC}\times10^{-4}$		$M_{w,\,SEC}/M_{n,\,SEC}$	
	DCM	THF②	DCM	THF②	DCM	THF②
PBAT(40/60)	3.31	5.39	7.22	6.61	2.18	1.23
PBAT(45/55)	4.57	6.51	9.49	9.78	2.08	1.50
PBAT(50/50)	4.23	6.48	8.78	8.56	2.08	1.32
PBAT(60/40)	4.32	6.29	9.06	9.45	2.10	1.50

照流体力学体积大小进行分离,其中高分子链尺寸大的优先被洗脱[13,14]。由于PBAT在THF中的溶解性随着PTA含量的增加而降低,未充分溶解的部分分子链尺寸较大,无法经过填料内部孔洞而只能从填料间空隙被洗脱,这与尺寸大的高分子链在色谱柱中经过的路径一致,于是在SEC曲线中表现出高分子量结果。与PBAT(45/55)相比,样品PBAT(40/60)中的PTA含量更多,溶解度更低,因此高分子量区域先被洗脱。此外,可以观察到PBAT(40/60)和PBAT(45/55)的①峰分布差别不明显。这是因为未充分溶解部分的高分子链分离效果不明显,无法对高分子量部分进行更加精确的分级,导致①峰处表现出与窄分子量分布聚合物类似的现象,多分散系数在1.0左右。

2.2.2　DCM溶剂体系:为准确测定不同结构组成PBAT的相对分子质量,需要对溶剂体系进行调整。考虑到DCM是常用于PBAT提纯的良溶剂,以及SEC测试标样的溶剂要求,采用DCM作为流动相和溶剂,结果如Fig.3。由图可知,不同酸单体摩尔比的PBAT在DCM溶剂体系中测得的谱图均呈单峰分布,与THF溶剂体系出现的双峰结果具有显著差别。这是因为不同组成的PBAT都能在DCM中充分溶解,避免了THF溶剂体系中由于PBAT溶解度低造成的测试影响。进一步将2种溶剂体系下测得的相对分子质量结果进行比较,结果列于Tab.2中。其中,THF溶剂体系采用②峰的测定结果进行比较,排除未充分溶解部分(①峰)的干扰。由表可知,2种溶剂体系的PBAT相对分子质量测定结果接近。对于能在THF溶解的样品PBAT(60/40)和PBAT(50/50)而言,在THF中的相对分子质量测定结果与在DCM中的相近,但分子量分布明显比在DCM中的窄。溶解性差的样品PBAT(45/55)和PBAT(40/60)由于部分分子链被提前洗脱,无法测定所有经过色谱柱的分子链,结果不可信。综上所述,采用DCM替代常用的THF作为SEC测试的流动相和溶剂,可以避免由于溶解度低引起的双峰干扰,适用于不同结构组成PBAT的相对分子质量测定,具有良好的应用潜力。

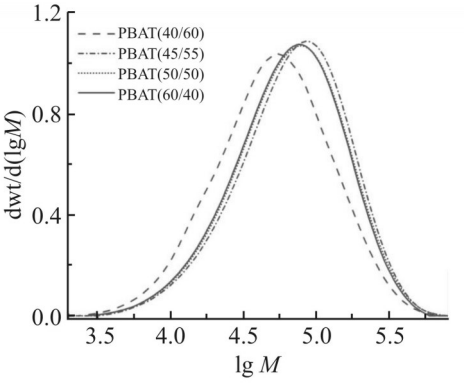


Fig.3 Molecular mass of PBAT with different monomer ratios in DCM

2.3　PBAT的绝对分子量测定

除了基于传统SEC测定PBAT的相对分子质量,本文还进一步采用APC-MALLS-RID联用法测定了PBAT的绝对分子量。APC-MALLS-RID联用法是笔者课题组在前期研究的基础上,开发的一种用于测定聚酯绝对分子量与分子量分布的有效方法[15],可快速测定聚合物的绝对分子量,样品制备简便。APC是一种新兴表征相对分子质量及其分布的色谱仪器,与传统SEC相比,系统稳定性增加,能在更高压力下确保流速准确性,使速度提升4倍以上,在此基础上,还可确保结果准确性和可重复性。其中MALLS和RID分别响应微粒的大小和浓度[16]。由于d*n*/d*c*值是绝对分子量测定的重要参数,首先研究了不同结构组成的PBAT的d*n*/d*c*值,结果如Fig.4(a)所示。由图可知,溶液的折光指数与质量

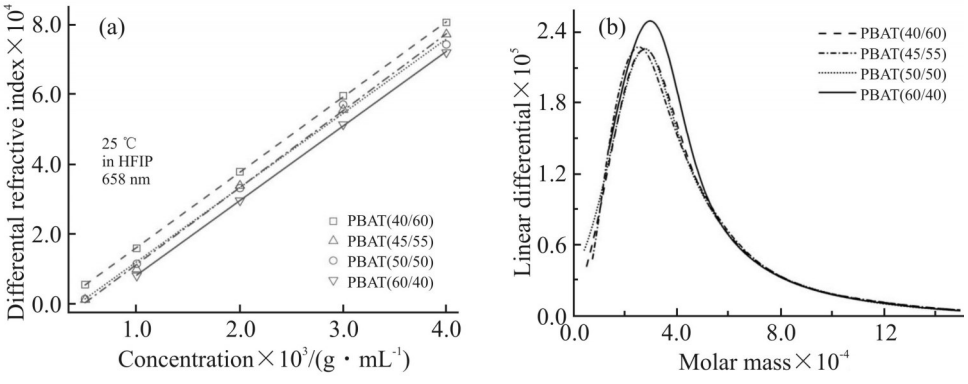


Fig. 4 (a) Refractive index of standard curves; (b) absolute molar mass of PBAT(solvent: HFIP)

Tab. 3 Number-average molar mass($M_{n,\ AMR}$), weight-average molar mass($M_{w,\ AMR}$) and polydispersity($M_{w,\ AMR}/M_{n,\ AMR}$) of PBAT with different monomer ratios

Sample	(dn/dc)/(mL·g^{-1})	($\overline{dn/dc}$)/(mL·g^{-1})	$M_{n,\ AMR}\times10^{-4}$	$M_{w,\ AMR}\times10^{-4}$	$M_{w,\ AMR}/M_{n,\ AMR}$
PBAT(40/60)	0.2153	0.2153	2.85	4.17	1.46
PBAT(45/55)	0.2199		3.24	4.43	1.37
PBAT(50/50)	0.2124		3.18	4.47	1.41
PBAT(60/40)	0.2134		3.09	4.36	1.41

Tab. 4 Number-average molar mass, weight-average molar mass of PBAT(50/50)-x and intrinsic viscosity

Sample	$M_{w,\ SEC}\times10^{-4}$	$M_{w,\ AMR}\times10^{-4}$	$[\eta]$/(dL·g^{-1})
PBAT(50/50)-55W	3.43	3.24	0.96
PBAT(50/50)-62W	4.52	3.33	1.00
PBAT(50/50)-68W	5.27	3.66	1.07
PBAT(50/50)-75W	8.78	4.47	1.23

浓度成正比，呈良好的线性关系，相关系数高达0.9999。根据该线性关系可计算各PBAT样品在测试溶剂体系中的dn/dc值，如Tab.3所示。可见不同结构组成的PBAT的dn/dc值十分接近，标准偏差仅为0.003，表明酸单体比例并未对PBAT的dn/dc值产生显著影响。参考Coto等对PE/PP共聚物的值不受组分影响这一现象的研究分析[17]，猜测PBAT的dn/dc值不受结构影响是因为PBA和PBT共聚物本身的dn/dc值差别较小。相应地，将所有PBAT样品dn/dc值的平均值($\overline{dn/dc}$)用于绝对分子量测定，结果如Fig.4(b)和Tab.3所示。可见，所有PBAT样品的相对分子质量曲线呈单峰分布，且绝对分子量分布窄($M_{w,\ AMR}/M_{n,\ AMR}$ ~1.40)。

进一步通过Mark-Houwink方程研究了PBAT样品的特性黏度与相对分子质量之间的关系。由Fig.5可知，$[\eta]$与$M_{w,\ AMR}$呈现出良好的幂律依赖性。通过拟合可以得出：该体系对应的Mark-Houwink方程参数为a=0.743，K=4.33×10^{-4}。拟合结果表明，样品PBAT(50/50)的分子链在溶液中呈较为伸展的无规线团构象。将酸单体摩尔比同样为n(AA):n(PTA)=5:5的商品化PBAT的特性黏度($[\eta]$=1.4 dL/g)代入上述公式，可计算得到$M_{w,\ AMR}$=5.47×10^4，与实测结果(5.30×10^4)的误差仅为3%。综上可知，本研究采用APC-MALLS-RID联用法测定PBAT的绝对分子量结果是可靠的，并通过Mark-Houwink方程可准确描述PBAT的特性黏度与绝对分子量间的关系。

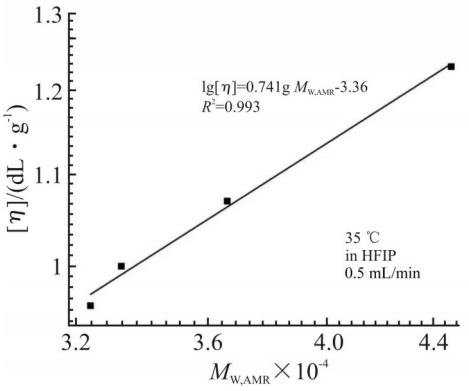


Fig. 5 Intrinsic viscosity as a function of molar mass for PBAT (50/50)

2.4 所测PBAT的相对分子质量与绝对分子量之间的关系

基于前文已优化的相对分子质量测定方法，通过合成不同相对分子质量的PBAT(50/50)-x来研究其相对重均分子量与绝对重均分子量之间的相互关系，结果如Tab.4和Fig.6所示。可以看到，本研究测得的PBAT的$M_{w,\ SEC}$和$M_{w,\ AMR}$在相对分子质量较低时的差别并不显著；随着相对分子质量的增加，$M_{w,\ SEC}$与$M_{w,\ AMR}$差别增大。对$M_{w,\ SEC}$与$M_{w,\ AMR}$进行拟

合,呈现以下线性关系

$$\lg M_{w,AMR}=0.36\lg M_{w,SEC}+2.87 \quad (1)$$

推测造成 $M_{w,SEC}$ 与 $M_{w,AMR}$ 之间差异的主要原因有2个:一是测试溶剂不一致,导致溶剂与分子链间的作用有差异;二是SEC的结果依赖于标准样品PS的相对分子质量,而APC-MALLS-RID联用则是通过折光指数直接反映PBAT(50/50)分子链的信息。在相同相对分子质量下,PS与PBAT(50/50)的分子链由于结构组成的差别,造成分子尺寸存在差异,相应出峰时间也有所差别,导致测得的相对分子质量结果存在偏差。将商品化PBAT的实测相对重均分子量($M_{w,SEC}=1.31\times10^5$)代入上述线性关系式,可计算得出 $M_{w,AMR}=5.15\times10^4$,与实测结果(5.30×10^4)的误差不超过3%。上述结果表明,采用此公式描述本研究测定的PBAT相对重均分子量和绝对重均分子量之间的关系是可行的。

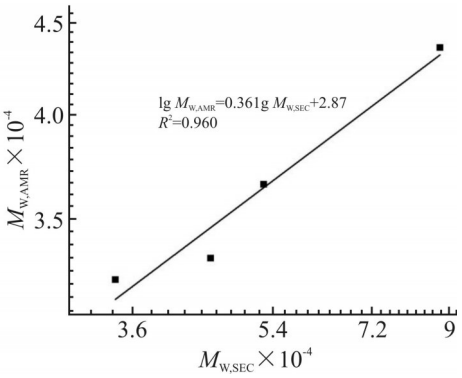


Fig. 6 $M_{w,AMR}$ as a function of $M_{w,SEC}$ for PBAT(50/50)-x

3　结论

本文通过调控酸单体投料比制备了组成可控的PBAT无规共聚物,并将其应用于相对分子质量测定研究。相对分子质量通过SEC测试得到,测试溶剂选用THF时,部分高PTA含量的PBAT由于溶解度下降被提前洗脱,形成了双峰分布的相对分子质量曲线;改用DCM作为测试溶剂可避免双峰结果的干扰,实现不同共聚组成的PBAT相对分子质量的有效测定。进一步采用APC-MALLS-RID联用测定了PBAT材料的d*n*/d*c*值和绝对分子量,并通过Mark-Houwink方程研究了PBAT的绝对重均分子量与特性黏度的关系,相关拟合参数为 a=0.743,K=4.33×10^{-4}。基于优化后的相对分子质量测定手段,进一步探讨了所测PBAT相对重均分子量与绝对重均分子量之间的关系,分析得出两者的偏差主要是溶剂差异带来的。本工作填补了目前PBAT相对分子质量测定方面的部分空白,阐明了结构组成和溶剂体系对其相对分子质量测定的影响规律,为PBAT相对分子质量的表征和分析研究提供了新的思路。

参考文献:

[1] Blasco E, Sims M B, Goldmann A S, *et al*. 50th anniversary perspective: polymer functionalization[J]. Macromolecules, 2017, 50: 5215-5252.

[2] Weng Y X, Jin Y J, Meng Q Y, *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: 918-926.

[3] Herrera R, Franco L, Alfonso R G, *et al*. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40: 4141-4157.

[4] Souza A, Lima G, Rangari V K, *et al*. Investigation of surface-pegylated nanocellulose as reinforcing agent on PBAT biodegradable nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2020, 41: 4340-4352.

[5] Zumstein M, Schintlmeister M, Nelson A, *et al*. Biodegradation of synthetic polymers in soils: tracking carbon into CO_2 and microbial biomass[J]. Science Advances, 2018, 4: eaas9024.

[6] Someya Y, Sugahara Y, Shibata M. Nanocomposites based on poly (butylene adipate - co - terephthalate) and montmorillonite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95: 386-392.

[7] Heffner G W, Dahman S J, Pearson D S, *et al*. The effect of molecular weight and crystallinity on the conductivity of a conducting polymer[J]. Polymer, 1993, 34: 3155-3159.

[8] Fonsêca J D C M, Alves M D S. Influence of solvent used on oxidative polymerization of poly(3- hexylthiophene) in their chemical properties[J]. Polímeros, 2018, 28: 395-399.

[9] Xie R, Aplan M, Caggiano N, *et al*. Local chain alignment via nematic ordering reduces chain entanglement in conjugated polymers[J]. Macromolecules, 2018, 51: 10271-10284.

[10] Weng Y X, Jin Y J, Meng Q Y , *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: 918-926.

[11] Kilic N T, Can B N, Kodal M, *et al*. The potential use of epoxy-POSS as a reactive hybrid compatibilizers for PLA/PBAT blends: “effect of PBAT molecular weight and POSS type” [J]. Polymer Engineering & Science, 2020, 60: 398-413.

[12] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer handbook[M].

New York: Wiley Interscience, 1999.

[13] 刘巍, 刘勇刚, 姬相玲. 体积排除色谱技术在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(9): 1221-1244.
Liu W, Liu Y G, Ji X L. Applications of size exclusion chromatography in polymer characterization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 52(9): 1221-1244.

[14] Striegel A M, Yau W W, KirklandA J J, *et al*. Modern size-exclusion liquid chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2011, 399:1571-1572.

[15] 朱坚, 尚小愉, 王滢, 等. 螺环二醇改性PET共聚酯的合成及性能研究[J]. 化工进展, 2022, 41(11):6003-6010.
Zhu J, Shang X, Wang Y, *et al*. Synthesis and properties of PET copolyester modified by spirocyclodiol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(11):6003-6010.

[16] 刘梅, 刘雄, 陈世昌, 等. 联合超高效聚合物色谱和激光光散射法的聚酯分子质量及其分布测定[J]. 纺织学报, 2016, 37(5): 11-16.
Liu M, Liu X, Chen S C, *et al*. Determination of polyester molecular weight and its distribution by advanced polymer chromatography and laser light scattering detection[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(5): 11-16.

[17] Coto B, Escola J M, Suarez I, *et al*. Determination of dn/dc values for ethylene–propylene copolymers[J]. Polymer Testing, 2007, 26: 568-575.

Preparation and Molecular Weight Characterization of Polybutylene Adipate-Butylene Terephthalate with Different Copolymerization Components

Lulu Li, Chengfeng Zhang, Xianming Zhang

(State-Locality Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology，Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Polybutylene adipate-butylene terephthalate (PBAT) is one of the most commonly used biodegradable plastics, and there is a lack of detailed investigation of the molecular weight determination for PBAT. In this work, a series of PBAT with different components were synthesized to investigate the influence of PBAT structure on its molecular weight determination. In the determination of the relative molecular weight of PBAT by size exclusion chromatography, the utilization of dichloromethane, a good solvent, instead of tetrahydrofuran can avoid the interference of the bimodal results caused by the low solubility of PBAT in tetrahydrofuran, allowing an accurate determination of the relative molecular weight for PBAT with different components. In addition, the refractive index increments of PBAT with different components were measured for the first time. With the measured refractive index increments, the absolute molecular weight of PBAT can be determined by an advanced polymer chromatography-multi-angle laser scattering-refractive index detector. The measured absolute molecular weights were fitted with the intrinsic viscosity of PBAT using the Mark-Houwink equation to obtain the correlation parameters (a=0.74, K=4.33×10^{-4}). Based on the optimized methods for molecular weight characterization in this work, the relationship between the measured relative molecular weight and absolute molecular weight of PBAT was studied. This work provides new prospectives for molecular weight characterization of PBAT by varying its components, which enriches molecular weight measurement methods and contributes to a comprehensive understanding for PBAT structure.

Keywords: poly (butylene adipate terephthalate); structure characterization; relative molecular weight; absolute molecular weight