

官能化PBAT的制备及对PBAT/TPS/PLA共混物的增容作用

张广翔, 杨可, 杨佳怡, 刘阳, 郑松祺, 赵桂艳

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要 采用熔融共混法制备聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯(PBAT)/热塑性淀粉(TPS)/聚乳酸(PLA)共混物. 为改善共混物之间的相容性, 通过自由基接枝方法制备了PBAT接枝马来酸酐(PBAT-MA)和PBAT接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PBAT-GMA)两种反应型相容剂, 通过流变测试、拉伸测试、扫描电子显微镜(SEM)和动态力学分析(DMA)等手段探究了两种相容剂与TPS和PLA之间的相互作用以及它们对PBAT/TPS/PLA共混物性能的影响. DMA和SEM测试结果显示, 两种相容剂的加入显著改善了共混物的相容性和分散相的分散性. 流变测试和力学性能测试结果表明, 添加了两种相容剂的PBAT/TPS/PLA共混物比单独使用PBAT-MA相容剂的共混物具有更高的复合黏度和更优异的力学性能, 当 $m(\text{PBAT}):m(\text{TPS}):m(\text{PLA})=60:20:20$ 时, 共混物的屈服强度达到13.2 MPa, 拉伸弹性模量达到150.3 MPa. 本文工作为制备低成本高性能PBAT基复合材料提供了一种新策略.

关键词 聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯; 聚乳酸; 热塑性淀粉; 相容剂; 熔融共混

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240381

Functionalization of PBAT and Its Compatibilizing Effect on PBAT/TPS/PLA Blends

ZHANG Guangxiang, YANG Ke, YANG Jiayi, LIU Yang, ZHENG Songqi, ZHAO Guiyan^{1*}

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract In this paper, poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid) (PLA) blends were prepared through melt blending. To improve the compatibility of the blend, two reactive compatibilizers, PBAT grafted with maleic anhydride (PBAT-MA) and PBAT grafted with glycidyl methacrylate (PBAT-GMA) were prepared *via* free radical grafting. The interaction of the two compatibilizers with TPS and PLA and their effects on the properties of PBAT/TPS/PLA blends were investigated by rheological behavior test, tensile test, scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA). The DMA and SEM results confirmed that the addition of both compatibilizers significantly improved the compatibility of the blend and the dispersion of the dispersed phase within the blend. The results of the rheological behavior and mechanical properties showed that the PBAT/TPS/PLA blend with two compatibilizers had better mechanical properties than that of the blend with the PBAT-MA compatibilizer alone. When the mass ratio of PBAT/TPS/PLA was 60:20:20, the yield strength of the blend reached 13.2 MPa and the tensile elastic modulus reached 150.3 MPa. This work provides a new strategy for preparing low-cost and high-performance PBAT matrix composites.

Keywords Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT); Poly (lactic acid) (PLA); Thermoplastic starch (TPS); Compatilizer; Melt blending

收稿日期: 2024-08-05. 网络首发日期: 2024-10-25.

联系人简介: 赵桂艳, 女, 博士, 教授, 主要从事可生物降解高分子高性能化方面的研究. E-mail: gyzhao@lnpu.edu.cn

基金项目: 辽宁省教育厅科研基金(批准号: LJKMZ20220733)资助.

Supported by the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department, China(No.LJKMZ20220733).

传统石油基塑料虽然为人类生活带来了极大的便利,但其产生的废弃物也引发了严重的环境污染^[1]. 解决这些问题的有效途径是使用生物降解塑料代替传统石油基塑料. 聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)作为一种可完全生物降解的脂肪族/芳香族共聚酯,不仅具有优异的生物降解性能,还具有出色的韧性和优异的加工性^[2]. 然而,与传统石油基塑料相比,PBAT的高成本限制了其在一次性产品领域的广泛应用. 降低PBAT成本的有效方法是将PBAT与价格低廉的淀粉进行共混^[3]. 淀粉是一种天然高分子,具有来源广泛、易降解和成本低等特点,常被用作聚合物的填料. 但天然淀粉不具备热塑性,通常需要与小分子塑化剂进行熔融共混制备具有热塑性的热塑性淀粉(TPS)^[4,5]. 然而,PBAT的疏水性与TPS的亲水性造成两者之间的相容性较差,成为制备具有良好分散性和高界面黏附力的PBAT/TPS共混物的重大挑战^[6]. 添加相容剂,特别是反应型相容剂,是改善多组分复合材料相容性的有效途径,其中增容效果最明显的相容剂是将马来酸酐(MA)接枝到PBAT链段上制备的PBAT-MA^[7],本课题组在之前的研究中也成功制备了高反应活性的PBAT-MA相容剂^[8].

尽管在PBAT/TPS共混物中添加PBAT-MA相容剂后,共混物的相容性可得到显著改善,但由于PBAT和TPS在常温下均展现出良好的柔韧性,这导致共混物在刚性和抗形变能力方面的表现相对较差. 聚乳酸(PLA)是一种以淀粉为原料制备的可生物降解高分子,具有较高的刚性和良好的加工性^[9-11]. 为了改善PBAT/TPS共混物的刚性,本文采用PLA作为PBAT/TPS共混物的增强材料. 但由于PBAT与PLA之间的结构差异,导致两者的相容性较差,PLA与PBAT之间的弱界面效应会影响其力学性能^[12,13]. 目前,通常通过添加以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为接枝单体的相容剂来改善二者的界面粘结力,因为GMA中的环氧基团可以通过开环反应与PLA或PBAT的末端羧基和羟基反应形成化学键,从而促进二者之间相容性的改善^[14].

本文通过自由基接枝的方法制备了PBAT-MA和PBAT-GMA两种反应型相容剂,以改善PBAT/TPS/PLA共混物的相容性. 结果表明,使用两种相容剂制备的复合材料具有良好的力学性能. 本文工作为开发具有低成本和良好力学性能的PBAT/TPS/PLA生物复合材料提供了一种新颖且实用的策略.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLA(牌号4032D,重均分子量为 1.5×10^5),美国Nature Works公司;PBAT(牌号TH801T,重均分子量为 1.0×10^5),新疆蓝山屯河科技有限公司;玉米淀粉,食品级,沈阳正福记食品有限公司;马来酸酐(MA),分析纯,抚顺新兴试剂有限公司;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-己烷(DHBP),纯度 $\geq 93\%$,北京化工厂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),纯度 $\geq 97\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),纯度 $\geq 93\%$,北京市伊诺凯科技有限公司;过氧化二异丙苯(DCP)和丙三醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

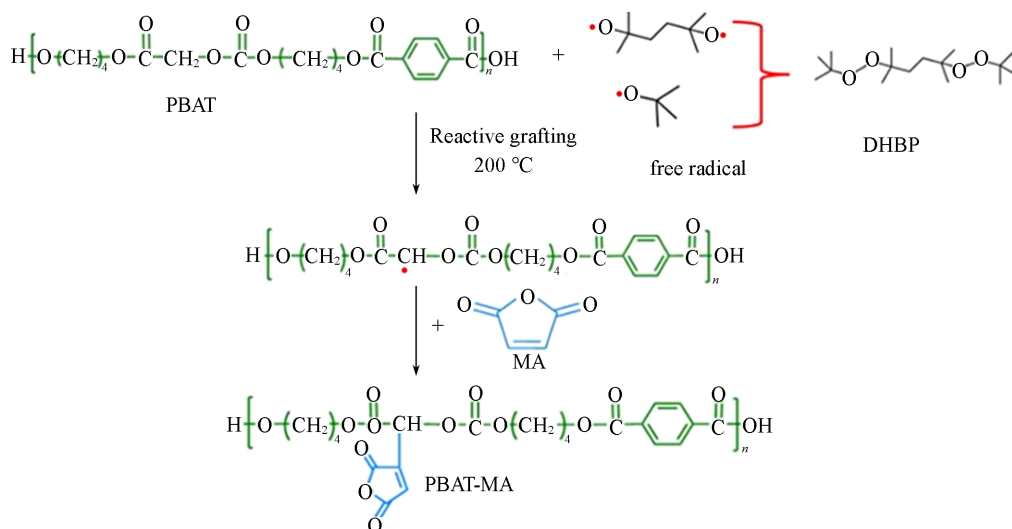
AV600型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司,采用氘代氯仿为溶剂;Instron Model5966型万能试验机,上海美特斯工业系统有限公司,拉伸速率为50 mm/min;SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司,测试电压为4 kV;Q800型动态力学分析仪(DMA),美国TA公司,采用薄膜拉伸模式进行分析;DHR-2型旋转流变仪(DHR),美国TA公司;XSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司;Agilent FTIR-660+610型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国安捷伦有限公司,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ;DSA100型接触角测试仪,上海KRÜSS公司.

1.2 实验过程

1.2.1 TPS的制备 所有原料使用前均需在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 -0.1 MPa 下真空干燥48 h,以除去原料中残留的水分. 将干燥好的玉米淀粉与丙三醇按质量比65/35混合后,将淀粉-丙三醇混合物在室温下密封静置24 h进行预塑化,使丙三醇充分渗透进玉米淀粉中;然后将淀粉-丙三醇混合物置于温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的转矩流变仪中,在80 r/min的条件下共混8 min,得到TPS. 将制备好的TPS制成小块用于后续实验.

1.2.2 PBAT-MA和PBAT/PBAT-MA/TPS共混物的制备 PBAT-MA的合成机理如Scheme 1所示.

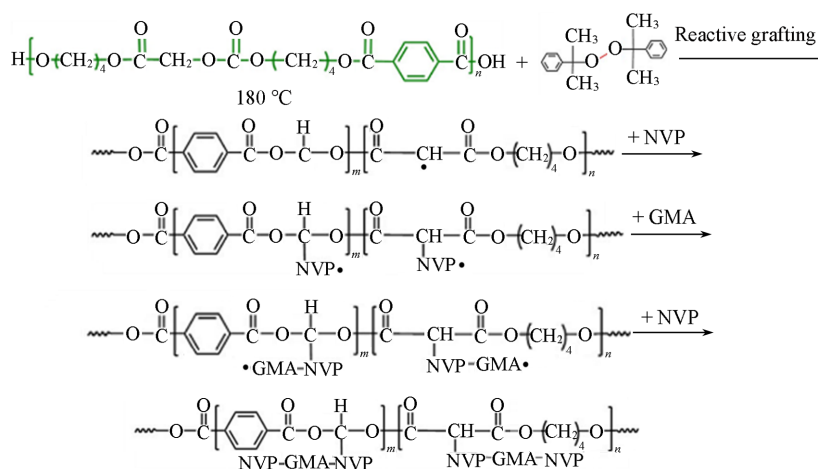
首先,将干燥好的PBAT称重并放入料斗中,再将称量好的DHPB和MA分别置于PBAT表面的前后两端,避免引发剂和单体直接接触;随后将料斗中的PBAT、DHPB和MA置于转矩流变仪中,PBAT/MA/DHPB的投料质量比为100:1:0.1,在200 °C及80 r/min条件下反应6 min;反应结束后立即从料腔中取出制备好的PBAT-MA切块备用.



Scheme 1 Synthetic mechanism of PBAT grafting with MA

将PBAT、PBAT-MA和TPS按照质量比50:10:40进行熔融共混,制备PBAT/PBAT-MA/TPS共混物,共混温度为180 °C,共混时间为5 min,转速为80 r/min.

1.2.3 PBAT-GMA和PLA/PBAT-GMA共混物的制备 PBAT-GMA的合成机理如Scheme 2所示.将干燥好的PBAT加入180 °C、转速为80 r/min的转矩流变仪中,搅拌1 min使PBAT完全熔融;将引发剂DCP、共接枝单体NVP和接枝单体GMA依次加入到熔融的PBAT中继续反应4 min,PBAT/NVP/GMA/DCP的进料质量比为100:3:3:0.3,反应结束后立即从转矩流变仪中取出PBAT-GMA以防止接枝产物进一步反应.



Scheme 2 Synthetic mechanism of PBAT grafting with GMA

将PLA与PBAT-GMA按照质量比70/30进行熔融共混制备PLA/PBAT-GMA共混物,共混温度为180 °C,共混时间为5 min,转速为80 r/min.将制备好的PLA/PBAT-GMA共混物切块备用^[15].

1.2.4 PBAT/TPS/PLA共混物的制备 控制PBAT的总质量分数为60%,TPS和PLA的总质量分数为40%,将PBAT,PBAT-MA,TPS和PLA(或PLA/PBAT-GMA共混物)按表1中的配方进行预先混合,将混合好的材料加入转矩流变仪中,在80 r/min及180 °C的条件下共混5 min.使用平板硫化机热压共混

好的样品, 在 180 °C 的条件下预热 5 min 后在 10 MPa 的压力下压制 2 min, 热压好的材料立即放入平板硫化机中进行冷压定型, 冷压时间为 5 min.

Table 1 The formulations of PBAT/TPS/PLA blends

Sample	$m(\text{PBAT}):m(\text{PBAT-MA}):m(\text{PBAT-GMA}):m(\text{TPS}):m(\text{PLA})$
PBAT/PBAT-MA/TPS(50/10/40)	50:10:0:40:0
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/35/5)	50:10:0:35:5
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/30/10)	50:10:0:30:10
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/25/15)	50:10:0:25:15
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/20/20)	50:10:0:20:20
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(47.9/10/2.1/35/5)	47.9:10:2.1:35:5
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(45.8/10/4.2/30/10)	45.8:10:4.2:30:10
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(43.6/10/6.4/25/15)	43.6:10:6.4:25:15
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(41.4/10/8.6/20/20)	41.4:10:8.6:20:20
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(45.8/14.2/30/10)	45.8:14.2:0:30:10
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(41.4/18.6/20/20)	41.4:18.6:0:20:20

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1(A)和(B)分别示出了提纯后的 PBAT 和 PBAT-MA 的 FTIR 光谱. PBAT 在 2955, 2867, 1723, 1459, 1408 和 1270 cm^{-1} 处出现典型的 PBAT 结构特征峰^[16]. 与 PBAT 相比, PBAT-MA 在 1785 cm^{-1} 处出现 MA 的羰基对称伸缩振动峰, 这说明 MA 已成功接枝到 PBAT 上. 此外, 1720 cm^{-1} 处吸收峰的肩部变宽也证明了 PBAT 接枝成功, 该峰的肩部变宽是由于 MA 的特征峰与 PBAT 的 C=O 峰重叠所致^[17].

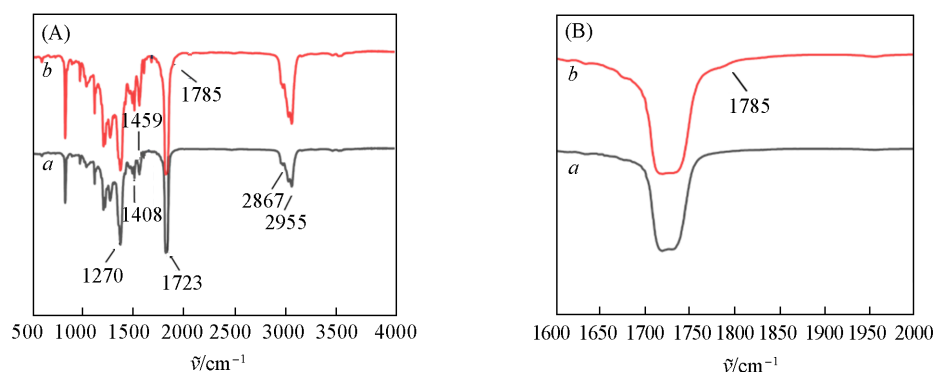


Fig. 1 FTIR spectra of neat PBAT(a) and PBAT-MA(b)

(A) 500—4000 cm^{-1} ; (B) 1600—2000 cm^{-1} .

2.2 ¹H NMR 分析

图 2 谱线 a 和 b 分别示出了 PBAT 和 PBAT-GMA 的 ¹H NMR 谱图. 与纯 PBAT 相比, PBAT-GMA 在 δ 4.28 和 2.82 处出现了 2 个新峰, 表明 GMA 已经被成功引入了 PBAT 分子链.

由图 2 还可以看到, PBAT-GMA 的光谱在 δ 1.33 处出现了双峰, 表明偶联中相邻的甲基氢质子产生分裂效应. 此外, 在 δ 5.00 处出现了仲甲基的质子共振峰和功能特征 GMA 的峰, 进一步证实了 GMA 已成功接枝到 PBAT 上^[15].

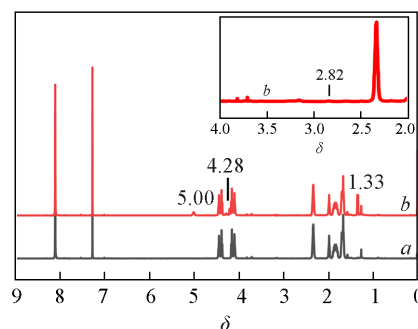


Fig. 2 ¹H NMR spectra of neat PBAT(a) and PBAT-GMA(b)

The inset is the enlarged part of the ¹H NMR spectra in the range of δ 2.0—4.0.

2.3 力学性能分析

尽管 PBAT/PBAT-MA/TPS(50/10/40)共混物具有优异的力学性能,但常温下 PBAT 与 TPS 都属于柔韧性较好的材料,因此制备的 PBAT/PBAT-MA/TPS(50/10/40)共混物刚性差,其屈服强度和拉伸弹性模量仅分别为 7.5 和 76.4 MPa. 因此,通过添加 PLA 来提高共混物的刚性,表 2 列出了不同配方制备的 PBAT/TPS/PLA 共混物的拉伸性能数据.

Table 2 The tensile properties data of PBAT/TPS/PLA blends

Sample	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break (%)
Neat PBAT	8.0±0.2	40.1±0.3	86.5±10.9	1609.5±52.0
TPS	4.5±0.2	4.5±0.2	23.6±3.5	136.1±4.4
PBAT-MA	7.2±0.1	36.2±0.2	61.1±16.7	1388.5±41.3
PBAT-GMA	6.8±0.1	32.2±0.5	44.6±0.9	921.4±33.8
PBAT/PBAT-MA/TPS(50/10/40)	7.5±0.1	18.2±1.2	76.4±7.7	1058.1±66.4
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/35/5)	7.4±0.1	17.4±0.6	91.0±4.2	982.4±14.4
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/30/10)	9.8±0.2	19.2±0.1	100.5±5.7	771.4±7.2
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/25/15)	10.3±0.2	17.3±0.4	91.2±13.6	661.7±16.6
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(50/10/20/20)	9.5±0.4	15.5±0.5	87.8±3.1	540.7±18.3
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(47.9/10/2.1/35/5)	8.8±0.1	20.2±0.6	87.4±7.1	1012.6±0.7
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(45.8/10/4.2/30/10)	10.0±0.1	21.2±0.2	111.8±13.1	821.1±16.3
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(43.6/10/6.4/25/15)	11.4±0.7	22.3±0.3	130.4±7.5	580.2±26.0
PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(41.4/10/8.6/20/20)	13.2±0.3	23.2±0.5	150.3±12.2	479.5±14.1
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(45.8/14.2/30/10)	6.6±0.4	15.0±0.5	55.5±7.7	750.2±32.4
PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(41.4/18.6/20/20)	6.9±0.2	11.6±10.2	61.4±10.2	420.6±40.6

当共混物中只含有相容剂 PBAT-MA 时,添加质量分数为 5% 的 PLA 后,共混物的屈服强度并没有明显的变化,但共混物的拉伸弹性模量上升至 91.0 MPa,这表明 PLA 的添加可以提高 PBAT/PBAT-MA/TPS 共混物的刚性. 当 PLA 质量分数增加至 10% 时,共混物的屈服强度和拉伸强度分别提升至 9.8 和 19.2 MPa,表明 PBAT-MA 起到了改善 PBAT 与 PLA 之间相容性的作用. 然而,当 PLA 的质量分数进一步增加至 20% 时,共混物的拉伸强度下降至 15.5 MPa,说明此时 PBAT 与 PLA 之间的相容性变差,拉伸过程中应力无法有效地在界面处传递,导致了共混物的拉伸性能恶化. 为改善 PBAT 与 PLA 之间的相容性,向共混物中引入 PBAT-GMA 相容剂. 添加 PBAT-GMA 后,共混物的屈服强度、拉伸强度及拉伸弹性模量都随着 PLA 含量的增加而得到有效提高,其应力-应变曲线如图 3 所示. 这是因为 PBAT-GMA 中的环氧官能团可以与 PLA 的端基(—OH, —COOH)发生开环反应,形成支化聚合物,支化聚合物会自发地迁移至两相界面,有效地浸润界面,降低了两相之间的排斥力^[18]. 此外,由表 2 还可以看出,当共混体系中存在 PBAT-GMA 相容剂时,当 PLA 质量分数为 5% 和 10% 时,共混物的断裂伸长率高于只含有 PBAT-MA 相容剂的共混物,这是因为 PBAT-GMA 的引入改善了 PLA 与 PBAT 相容性,提高了共混物的拉伸性能;但当 PLA 质量分数提高至 15% 和 20% 时,共混物的断裂伸长率却低于只含有 PBAT-MA 相容剂的共混物,造成这种现象是因为与 PBAT 和 PBAT-MA 相比,PBAT-GMA 的拉伸强度和断裂伸长率较低,因此,当共混体系中 PBAT-GMA 含量较高时会降低共混物的断裂伸长率.

为了验证是相容剂种类而不是相容剂含量促使共混物的力学性能得到提高,分别选择 PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA(45.8/14.2/30/10)

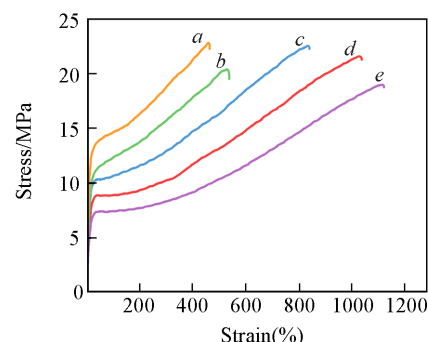


Fig. 3 Stress-strain curves of PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA blends

- PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(41.4/10/8.6/20/20);
- PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(43.6/10/6.4/25/15);
- PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(45.8/10/4.2/30/10);
- PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA(47.9/10/2.1/35/5);
- PBAT/PBAT-MA/TPS(50/10/40).

和 PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA (41.4/18.6/20/20) 作为 PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (45.8/10/4.2/30/10) 和 PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (41.4/10/8.6/20/20) 共混物的对照组. 由表 2 数据可以看出, 当对照组中添加 PBAT-MA 的质量分数与 PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA 共混物中两种相容剂总质量分数相同时, 共混物的力学性能并没有得到改善. 相反, 过量的 PBAT-MA 会导致共混物的力学性能降低.

2.4 界面形态

聚合物在加工过程中形成的微观形貌对多组分共混物的力学性能具有重要影响. 为了深入研究共混物结构与性能之间的关系, 采用 SEM 分析了 PBAT/TPS/PLA 共混物的微观形貌. 图 4 为 PBAT/TPS/PLA 共混物的脆断面 SEM 照片. 图 4(A)~(D) 为只添加 PBAT-MA 相容剂的共混物的冷冻脆断面 SEM 照片, 图 4(A')~(D') 为含有两种相容剂的共混物的冷冻脆断面 SEM 照片. 图中的较小孔洞是在样品制备过程中 TPS 受到外力脱离基体 PBAT 而产生的“脱粘”现象^[19], 而 PLA 则以球状形态分布在 PBAT 基体中. 由图 4(A) 和 (B) 可以看出, 当 PLA 质量分数为 5% 和 10% 时, PLA 粒径尺寸较小且分散相对均匀. 当 PLA 质量分数增加至 15% 和 20% 时, PLA 的粒径显著增大, 表明此时 PLA 在 PBAT 基体中分散性较差. 此外, 在图 4(C) 和 (D) 中观察到大尺寸的坑洞, 这可能是由于 PLA 与基体的界面粘结力变弱, 导致 PLA 从基体中脱离. 同时, PBAT 与 PLA 之间的相界面也愈加明显, 这些现象都说明当 PLA 含量较低时, PBAT-MA 能有效促进 PLA 的分散; 但 PLA 含量过高时, PBAT-MA 则无法改善 PLA 的分散性和界面粘附力, 这与力学性能结果一致. 相比之下, 添加了 PBAT-GMA 相容剂后, 共混物中 PLA 的粒径尺寸明显减小且分布更加均匀, 即使 PLA 质量分数达到 20% 时, 分散相 PLA 也没有出现团聚和脱粘的现象, 并且 PLA 与 PBAT 之间的相界面逐渐变得模糊. 这表明添加了 PBAT-GMA 相容剂后, PLA 可以良好地被 PBAT 基体浸润, 且 PBAT/PLA/TPS 共混物中 PLA 与 PBAT 基体的界面粘结力显著提升, 这是因为 PBAT-GMA 与 PLA 之间相互作用, 赋予了 PBAT/TPS/PLA 共混物较好的力学性能. PBAT/TPS/PLA 共混物的形貌发展如 Scheme 3 所示.

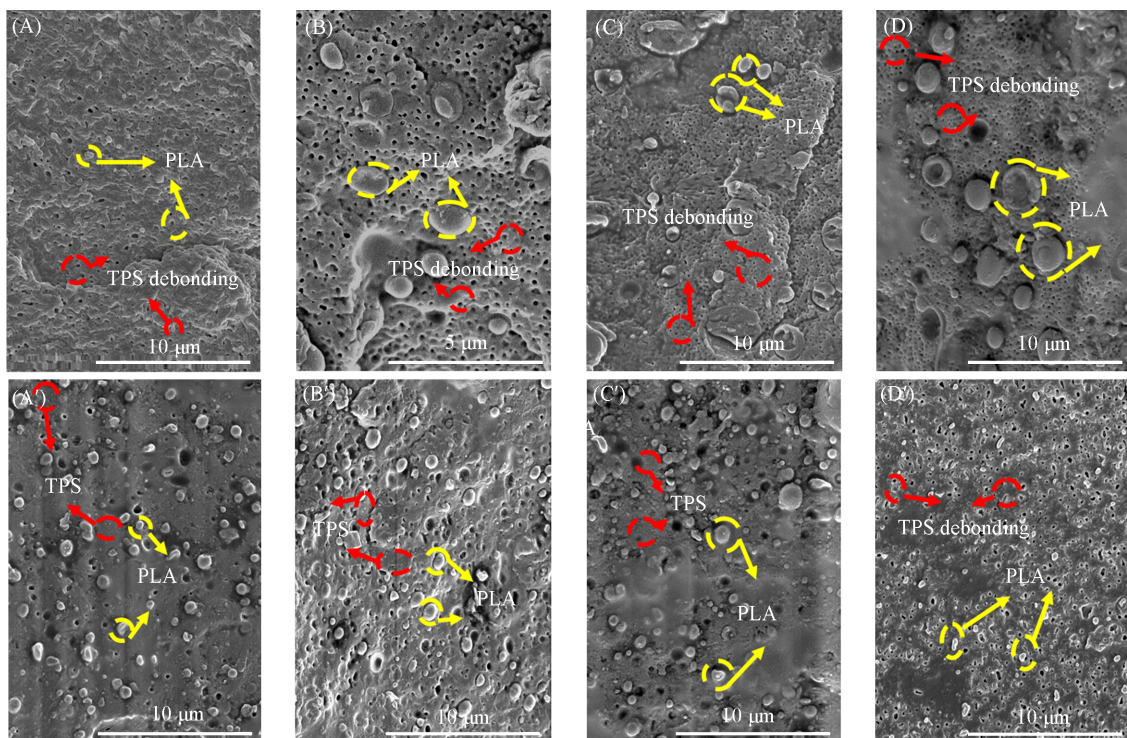
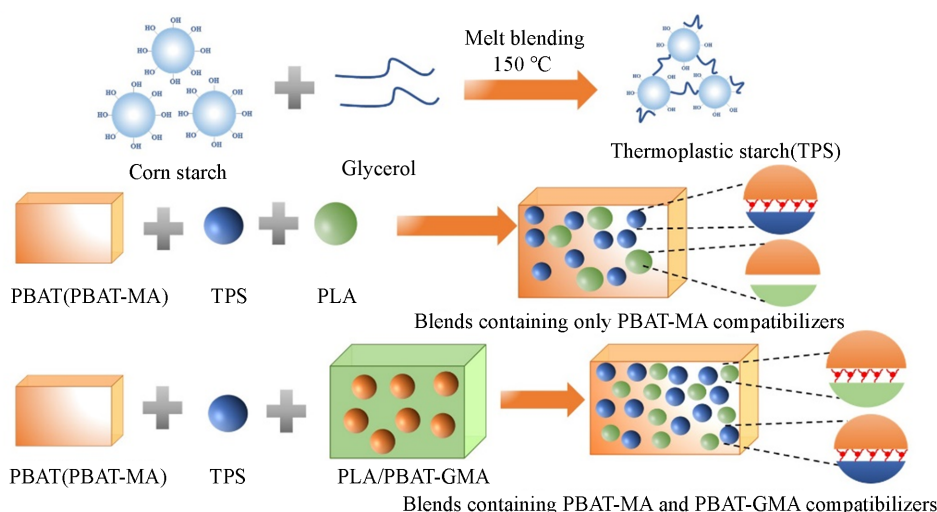


Fig. 4 SEM images of the freeze-fractured surfaces of PBAT/TPS/PLA blends

(A) PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA (50/10/35/5); (B) PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA (50/10/30/10); (C) PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA (50/10/25/15); (D) PBAT/PBAT-MA/TPS/PLA (50/10/20/20); (A') PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (47.9/10/2.1/35/5); (B') PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (45.8/10/4.2/30/10); (C') PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (43.6/10/6.4/25/15); (D') PBAT/PBAT-MA/PBAT-GMA/TPS/PLA (41.4/10/8.6/20/20).



Scheme 3 The morphology development of PBAT/TPS/PLA blends

2.5 DMA 分析

采用动态力学分析仪进一步探讨了相容剂对共混物相容性的影响. 图5(A)和(B)分别示出了PLA和PBAT/TPS/PLA共混物的损耗因子($\tan\delta$)和储能模量随温度变化的曲线. 损耗因子峰值反映了聚合物的玻璃化转变温度(T_g , °C), 通过分析 $\tan\delta$ 峰的位置可以评估不同组分之间的相容性. 纯PBAT作为己二酸丁二醇(PBA)和对苯二甲酸二甲酯(PBT)的共聚物, 显示出两个损耗因子峰: 一个显著的特征峰位于 -22.3 °C, 对应PBAT柔性(脂肪族)链段的 T_g ; 另一个较小的峰出现在 54.7 °C, 对应PBAT刚性(芳香族)链段的 T_g ^[20]. TPS同样出现分别位于 -46.4 °C和 27.2 °C的两个特征峰, 分别对应于TPS中甘油相的 T_g (属于TPS的次级转变)和淀粉相的 T_g (属于TPS的初级转变)^[21,22]. PLA在 66.6 °C附近仅出现一个峰, 即PLA的 T_g ^[23]. 与纯PBAT和TPS的损耗因子峰相比, PBAT/PBAT-MA/TPS共混物中PBAT与TPS的损耗因子峰相互靠近, 证明了添加PBAT-MA后, PBAT与TPS之间的相容性得到改善. 此外, 与纯PLA和纯PBAT的损耗因子峰相比, PBAT/TPS/PLA共混物中的PLA和PBAT的损耗因子峰也相互靠近, 进一步验证了PBAT-GMA的加入改善了PBAT与PLA之间的相容性. 可以看出, PBAT-MA和PBAT-GMA的加入分别改善了PBAT与TPS及PBAT与PLA之间的相容性, 因此制备的共混物具有优异的力学性能. 由图5(B)还可以观察到, 在PBAT-GMA相容剂的作用下, PLA的加入显著提升了共混物在 25 °C时的储能模量, 这进一步证明了PLA的引入有效增强了共混物的刚性.

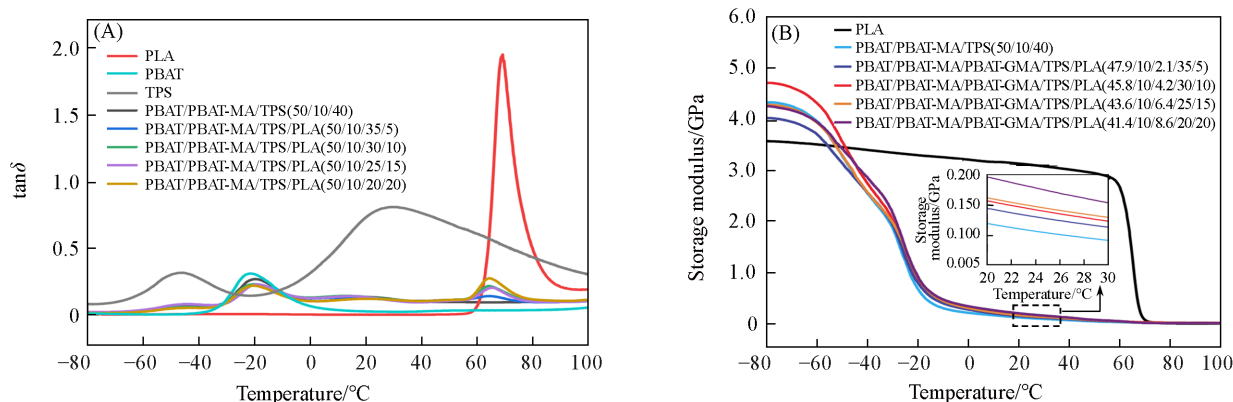


Fig. 5 Variation of $\tan\delta$ (A) and storage modulus(B) with temperature for neat PLA and PBAT/TPS/PLA blends

Inset: enlarged graph of the storage modulus.

2.6 流变行为

通过研究PBAT/TPS/PLA共混物的流变行为, 进一步探讨了不同种类相容剂对PBAT/TPS/PLA共混体系微观结构的影响. 图6示出PBAT、PLA、TPS和PBAT/TPS/PLA共混物的复合黏度与角频率之间的

关系. 可以看出, PLA在低频范围内未呈现出对角频率的依赖性, 表现出类牛顿流体的行为^[24]. 此外, PBAT和共混物的复合黏度随角频率的增加明显减小, 为典型的假塑性流体, 其特征是随着角频率的增加而出现剪切变稀现象^[25]. 与PBAT相比, PBAT-MA由于在接枝过程中发生PBAT断链, 导致其分子量和复合黏度降低^[26]. 而PBAT-GMA复合黏度升高的主要原因是接枝反应过程中PBAT-GMA产生了轻微交联. Li等^[27]在PLA/PBAT共混物中观察到了同样的现象, 并发现PBAT-GMA发生轻微交联后虽然略微延长了生物降解周期, 但依然保持生物降解性. 从图6还可观察到, 所有共混物的复合黏度都随PLA含量的增加而降低, 这是因为高黏度TPS被低黏度PLA替代造成的. 此外, 从图6还可观察到含有PBAT-GMA相容剂的共混体系的复合黏度要远高于只含有PBAT-MA相容剂共混体系的, 这归因于PBAT-GMA中的环氧基团与PLA的端羟基和端羧基相互作用, 增强了PBAT与PLA之间的链段的缠结能力, 进而提高了共混物在低频区的复合黏度.

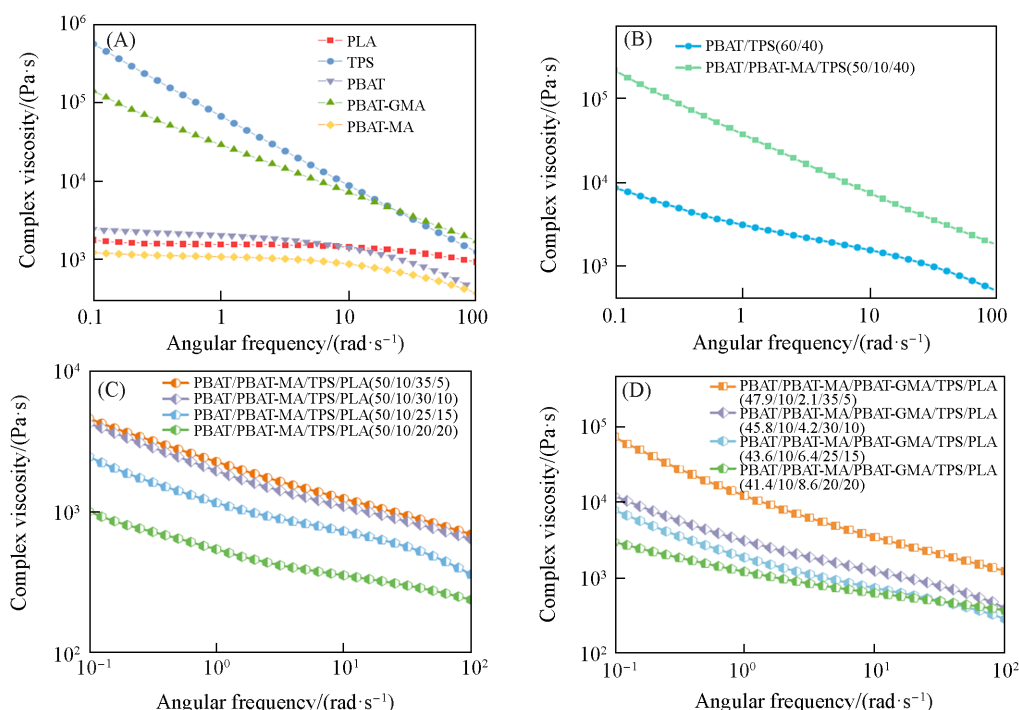


Fig. 6 Rheology properties of PBAT, PBAT-GMA, PBAT-MA, PLA and TPS(A), PBAT/TPS blend (B), PBAT/TPS/PLA blends containing only PBAT-MA compatibilizers(C) and PBT/TPS/PLA blends containing both PBAT-MA and PBAT-GMA compatibilizers(D)

2.7 接触角和界面张力

为了研究相容剂的加入对共混物各组分之间界面张力的影响, 选用水和乙二醇两种液体对PBAT, TPS和PLA进行接触角测试, 结果列于表3.

Table 3 Contact angle of each component for water and ethylene glycol

Sample	Water/(°)	Ethylene glycol/(°)	Sample	Water/(°)	Ethylene glycol/(°)
PBAT	93.0	77.8	PBAT-MA	75.0	69.0
PLA	75.0	55.4	TPS	45.0	30.0
PBAT-GMA	69.8	49.2			

共混体系的接触角与共混体系中各组分的界面张力间的关系符合Harkin方程[式(1)~(3)]^[28]:

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2 \sqrt{\gamma_1^d \gamma_s^d} + 2 \sqrt{\gamma_1^p \gamma_s^p} \quad (1)$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2 \sqrt{\gamma_2^d \gamma_s^d} + 2 \sqrt{\gamma_2^p \gamma_s^p} \quad (2)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left[\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right] \quad (3)$$

式中: $\theta_1(^{\circ})$ 和 $\theta_2(^{\circ})$ 分别为聚合物与水 and 乙二醇的接触角; $\gamma_1(\text{mN/m})$ 和 $\gamma_2(\text{mN/m})$ 分别为聚合物 1 和聚合物 2 的表面张力; $\gamma_{12}(\text{mN/m})$ 为聚合物 1 和聚合物 2 之间的界面张力; $\gamma_1^p(\text{mN/m})$ 和 $\gamma_2^p(\text{mN/m})$ 分别为水和乙二醇的极性分量; $\gamma_1^d(\text{mN/m})$ 和 $\gamma_2^d(\text{mN/m})$ 分别为水和乙二醇的色散分量(相关数据列于表 4); $\gamma_s^d(\text{mN/m})$ 和 $\gamma_s^p(\text{mN/m})$ 分别为聚合物的色散分量和极性分量.

Table 4 Test liquid surface free energy, polarity component and dispersion component^[28]

Test liquid	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
Water	72.8	21.8	51.0
Ethylene glycol	47.7	31.0	16.7

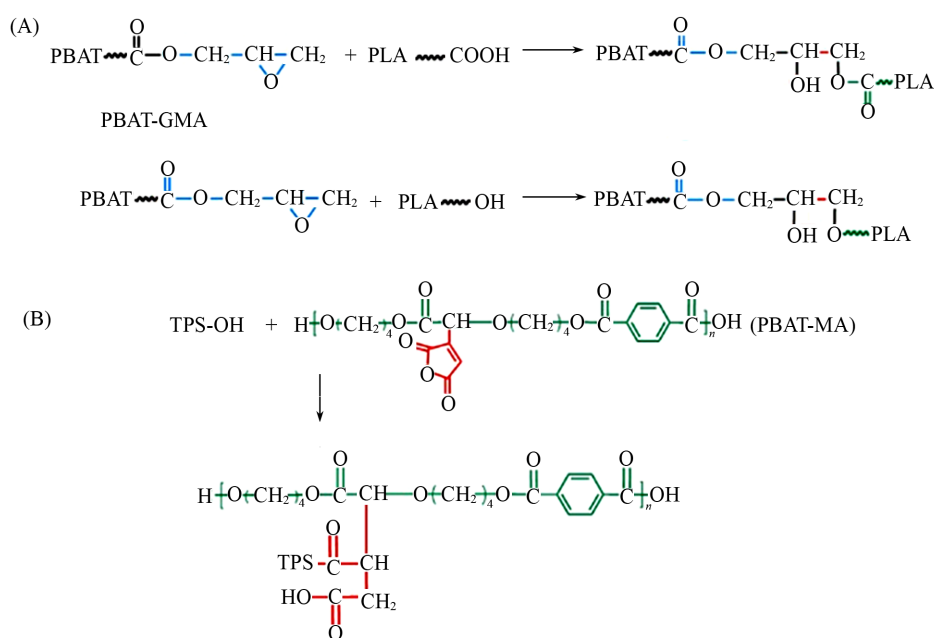
通过式(3)计算出各组分之间的界面张力, 相关数据列于表 5. 由表 5 可以看出, PBAT-MA/TPS 和 PBAT-GMA/PLA 之间的界面张力远低于 PBAT/TPS 和 PBAT/PLA 之间的界面张力, 证实了 PBAT-MA 和 PBAT-GMA 相容剂的加入有利于分散相 TPS 和 PLA 更好地分散, 从而使共混体系两相间的相容性得到改善. PBAT-MA 和 PBAT-GMA 对共混体系起到了增容作用, 因此制备的 PBAT/TPS/PLA 共混物具有较好的力学性能.

Table 5 Interfacial tension between different components in blends

Interface type	Interfacial tension/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	Interface type	Interfacial tension/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
PBAT/TPS	16.9	PLA/PBAT-GMA	0.29
PBAT-MA/TPS	6.8	PLA/TPS	16.2
PBAT/PLA	4.11		

2.8 增容机理

在熔融共混过程中, PBAT-MA 与 TPS 和 PBAT-GMA 与 PLA 之间可能发生的反应如 Scheme 4 所示. 其中, PBAT-MA 中的酸酐基团可与 TPS 的羟基发生酯交换反应, 这一过程降低了 PBAT 和 TPS 之间的界面张力, 并改善了共混物的相容性. 同样在熔融共混过程中, PBAT-GMA 上的环氧基团与 PLA 的端羟基和端羧基可以发生反应, 在共混物界面处形成新的接枝共聚物 PLA-PBAT. PLA-PBAT 在改善 PLA 和 PBAT 的界面黏结力方面同样起着至关重要的作用, 它不仅降低了界面张力, 而且改善了相形态的均匀性, 因此制备的 PBAT/TPS/PLA 共混物具有优异的力学性能. 此外, 先将 PBAT-GMA 与 PLA 共混的目的是避免 PBAT-GMA 与 TPS 或 PBAT-MA 发生副反应.



Scheme 4 The possible reactions between PBAT-GMA and PLA(A) and between PBAT-MA and TPS(B)

3 结 论

通过自由基接枝的方法制备了PBAT-MA和PBAT-GMA两种反应型相容剂,并采用两种相容剂成功制备出性能优异的PBAT/TPS/PLA共混物,当PBAT/TPS/PLA的质量比为60:20:20时,共混物的屈服强度和拉伸强度分别达到了13.2和23.2 MPa。SEM和DMA结果间接证实了两种相容剂的加入显著改善了分散相的分散性以及PBAT与分散相之间的相容性,流变行为测试结果也证实了PBAT-MA和PBAT-GMA的加入会增强各组分之间的链缠结能力,因此共混物的拉伸性能得到改善。增容机理揭示了共混物相容性的改善归因于PBAT-MA与TPS发生的酯交换反应和PBAT-GMA与PLA之间发生的开环反应,其不仅增强了共混物的界面黏结力,还降低了共混物的界面张力。因此制备的PBAT/TPS/PLA共混物具有优异的性能。本研究为制备高性能可生物降解复合材料提供了一种新的方法。

参 考 文 献

- [1] Wu Y. C., Fan H. Z., Shan S. Y., Wang S. Q., Cai Z. Z., Zhu J. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(5), 809—815
- [2] Wang Z. P., Tian H. L., Wang X. Y., Yu J. S., Jiang S. L., Han L. J., Pan H. W., Zhang H. L., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2023**, 148, 1853—1865
- [3] Bai J., Pei H. J., Zhou X. P., Xie X. L., *Eur. Polym. J.*, **2021**, 143, 110198—110208
- [4] Jiang X. G., Wang F. H., Zhang J. T., Wang J. K., Guo W. H., *Polym. Eng. Sci.*, **2023**, 63(9), 2878—2890
- [5] Chen Y. X., Xu X. Y., Hu Y. X., Han Y. Y., Zhao F. Y., Yan N., Jiang W., Zhao G. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(25), e52395—e52406
- [6] Fang Y. G., Lin F. Y., Zhang Y. C., Qiu Q. W., Zeng Y., Li W. X., Wang Z. Y., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 262, 129998—130010
- [7] Fourati Y., Tarrés Q., Mutjé P., Boufi S., *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 199, 51—57
- [8] Zhao G. Y., Zhang G. X., Bi Y. F., Yang K., Zhou Z., *PBAT/Plasticized Starch Composite Material and Preparation Method Thereof*, CN 116218125A, 2023-06-06(赵桂艳, 张广翔, 毕研峰, 杨可, 周正. 一种PBAT/塑化淀粉复合材料及制备方法, CN 116218125A, 2023-06-06)
- [9] Feng S. Y., Zhao W. C., He J. H., Zhang Y. T., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(5), 750—756
- [10] Xia Y. W., Wang G. X., Feng Y. L., Hu Y. X., Zhao G. Y., Jiang W., *J. Appl. Polym.*, **2020**, 138(13), 50097—50107
- [11] Xia Y. W., Wang G. X., Feng Y. L., Hu Y. X., Zhao G. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(8), 1881—1887(夏艺玮, 王光鑫, 冯玉林, 胡跃鑫, 赵桂艳. 高等学校化学学报, 2020, 41(8), 1881—1887)
- [12] Chen X. N., Zeng Z., Ju Y. L., Zhou M., Bai H. W., Fu Q., *Polymer*, **2023**, 266, 125620—125632
- [13] Sui X. Y., Zhao X. Y., Wang Z. C., Sun S. L., *Polym. Int.*, **2022**, 72(3), 333—341
- [14] Han Y., Shi J. W., Mao L. X., Wang Z., Zhang L. Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(50), 21779—21790
- [15] Zhang G. X., Li H., Jiang W. X., Han X. Y., Hu Y. X., Han Y. Y., Zhao G. Y., Feng Y. L., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 206, 112764—112773
- [16] Wang H. H., Zhou S. J., Xiong S. J., Liu Q., Tian H. F., Yu S. X., Yuan T. Q., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 242, 124716—124726
- [17] Rahimi S. K., Aeinehvand R., Kim K., Otaigbe J. U., *Biomacromolecules*, **2017**, 18, 2179—2194
- [18] Han Y., Shi J. W., Mao L. X., Wang Z., Zhang L. Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(50), 21779—21790
- [19] Kaseem M., *Materials(Basel)*, **2019**, 12(21), 3586—3593
- [20] Nayak S. K., *Polym. Plast. Technol. Mater.*, **2010**, 49(14), 1406—1418
- [21] Xu M. H., Li F. Q., Yan X. Y., Li J. Q., Liu Z. G., He H. Z., Li Y., Zhu Z. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(48), 54715—54724
- [22] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa M. D., *Trends Food Sci. Tech.*, **2008**, 19(12), 634—643
- [23] Dong X. Y., Wu Z. G., Wang Y., Li T., Zhang X. H., Yuan H., Xia B. H., Ma P. M., Chen M. Q., Dong W. F., *Polym. Test.*, **2021**, 93, 106926—106933
- [24] Dammak M., Fourati Y., Tarrés Q., Delgado-Aguilar D., Mutjé P., Boufi S., *Ind. Crops Prod.*, **2020**, 144, 112061—112069
- [25] Wang G. X., Li S., Feng Y. L., Hu Y. X., Zhao G. Y., Jiang W., *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 249, 116795—116802
- [26] Gupta A., Chudasama B., Chan B. P., Mekonnen T., *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 215, 109014—109025
- [27] Li C. Y., Meng X., Gong W. G., Chen S. Y., Wen W., Xin Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(50), 21682—21692
- [28] Zhang G. X., Yang K., Zheng S. Q., Han X. Y., Hu Y. X., Han Y. Y., Zhao G. Y., Feng Y. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(46), e56246—e56259

(Ed.: W, K, M)