

文章编号: 1008-9357(2025)04-0338-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250324001

可生物降解聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯的扩链改性

石甜甜¹, 寇雪晨², 黄浩¹, 赵玲¹, 杨曙光¹, 王韵²

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620;

2. 盛虹(上海)新材料科技有限公司, 上海 201403)

摘要: 通过双螺杆挤出机将聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)与扩链剂苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(ADR)进行熔融共混, 制备了一系列可生物降解的材料(PBAT/ADR)。考察了ADR在不同共混温度下对PBAT熔体流动速率、端羧基含量、凝胶含量、热性能、流变性能及力学性能的影响。结果表明, 随着ADR含量的增加, PBAT/ADR的熔体流动速率显著降低, 当ADR与PBAT质量比为1.8:100时, 熔体流动速率符合工业生产要求。此外, 随着温度升高, PBAT/ADR的端羧基含量明显减少, 而凝胶含量显著增加, PBAT与ADR发生交联反应, 生成了支化大分子结构。随着温度的升高, PBAT/ADR的结晶温度略有下降, 玻璃化转变温度和热分解温度均有所上升。加入ADR后, PBAT的黏弹性显著增强, 内部形成支化交联结构, 加工性能改变。相较于纯PBAT, PBAT/ADR的抗拉强度变大, 断裂伸长率显著增加, 其中最大抗拉强度为19.2 MPa, 断裂伸长率为1036.3%。

关键词: 聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯; 苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物; 可生物降解; 熔融共混; 扩链剂

中图分类号: O63

文献标志码: A

Chain Extension Modification of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)

SHI Tiantian¹, KOU Xuechen², HUANG Hao¹, ZHAO Ling¹, YANG Shuguang¹, WANG Yun²

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shenghong (Shanghai) New Material Technology Limited Company, Shanghai 201403, China)

Abstract: By melt blending of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and styrene-glycidyl methacrylate (ADR), a series of biodegradable materials (PBAT/ADR) were prepared through a twin-screw extruder. The effects of ADR on the melt flow rate, carboxyl end group content, gel content, thermal properties, rheological properties and mechanical properties of PBAT at different blending temperatures were investigated. The results showed that the melt flow rate of the polymer PBAT/ADR decreased significantly with the increase of ADR content. When the mass ratio of ADR to PBAT was 1.8:100, the melt flow rate met the industrial production requirements. In addition, with the increase of temperature, the terminal

收稿日期: 2025-03-24

基金项目: 盛虹(上海)新材料科技有限公司委托横向课题(No. 285220728)

作者简介: 石甜甜(1999—), 女, 宁夏银川人, 硕士, 主要研究方向为可生物降解聚酯的改性研究。E-mail: 2220758@mail.dhu.edu.cn

通信联系人: 杨曙光, E-mail: shgyang@dhu.edu.cn

引用格式: 石甜甜, 寇雪晨, 黄浩, 赵玲, 杨曙光, 王韵. 可生物降解聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯的扩链改性 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 338-346.

Citation: SHI Tiantian, KOU Xuechen, HUANG Hao, ZHAO Ling, YANG Shuguang, WANG Yun. Chain Extension Modification of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 338-346.

carboxyl content of PBAT/ADR decreased significantly, while the gel content increased significantly, which proved that the crosslinking reaction between PBAT and ADR occurred and the branched macromolecular structure was formed. With the increase of temperature, the crystallization temperature of PBAT/ADR decreased slightly, and the glass transition temperature and thermal decomposition temperature increased. The viscoelasticity of PBAT was significantly enhanced after the addition of ADR. The branched cross-linked structure was formed inside. The processing performance was changed. Compared with pure PBAT, the tensile strength of PBAT/ADR increased and the elongation at break increased significantly. The maximum tensile strength was 19.2 MPa and the elongation at break was 1036.3%.

Key words: poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate); styrene-glycidyl methacrylate oligomer; biodegradable; melt blending; chain extender

随着塑料制品的应用日益广泛,由此产生的塑料废弃物数量也与日俱增^[1-3]。塑料废弃物中大部分为难以完全可生物降解的塑料材料,对环境构成了严重威胁^[4-6]。可生物降解塑料的特殊分子结构使其在特定条件(如光^[7,8]、热^[9]、水^[10]、微生物或酶^[11-13]的作用)下能够发生分解,最终生成对环境无害的小分子产物,如水(H₂O)、甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)等^[14,15]。聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是一种广泛使用的可生物降解塑料^[16],它融合了聚己二酸丁二醇酯(PBA)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的特性,展现出良好的抗冲击能力和降解性能^[17],在农业地膜和食品包装等领域得到了广泛应用^[18,19]。然而,PBAT存在生产成本较高、模量较低以及热性能和力学性能不佳等问题,限制了其更广泛的使用^[16]。

PBAT的生产主要包括酯化、缩聚和切粒三个关键步骤^[20]。酯化阶段是单体的合成,缩聚是直接影响PBAT性能和使用的关键阶段,可以选择一步法或两步法进行制备。一步法是直接将PBAT缩聚成熔体流动速率(MFR)为3~5 g/10 min的高分子量产物,切粒后直接使用。两步法是先生成低分子量、高MFR的PBAT树脂,随后通过添加扩链剂最终形成高分子量、低MFR的产物。与一步法相比,两步法生产时间更短、产率更高,制备的PBAT树脂具有更优的物理性能和抗老化能力,且不会影响其降解性能^[21]。近年来,扩链法作为一种高效手段,在制备高分子量PBAT树脂方面得到了越来越多的应用。Dadashi等^[22]通过流变学模型分析了4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)在PBAT/乙烯-乙醇醇聚合物(EVOH)共混体系中对弹性性能的双重影响,MDI的加入不仅可以通过界面相容性改变混合物的弹性,同时在PBAT中也起到延伸分子链的作用,可增加其弹性。Mijeon等^[23]采用扩链剂六亚甲基二异氰酸酯(HDI)对PBAT/红麻纤维复合材料进行改性,HDI的加入有效改善了复合材料的界面黏附性能,使其表现出类固体行为,储能模量(G')、复数黏度(η^*)以及热稳定性均有所提高。Wu等^[24]利用MDI和壳聚糖纳米颗粒(ChNPs)作为相容剂,研究其对聚乳酸(PLA)/PBAT共混物的影响,MDI的添加显著增强了共混物的界面相容性,从而提高了拉伸强度和耐湿性。目前,针对PBAT的扩链改性研究大多集中于提高PBAT复合材料的力学性能,但是牺牲了纯PBAT的降解性能。常用的扩链剂多为具有生物毒性的异氰酸酯类化合物,限制了PBAT在特殊领域的应用。因此,选取一种环境友好型扩链剂,并深入探讨其对纯PBAT加工性能及力学性能的影响,对于理解改性后PBAT的基础性能和加工应用具有指导意义。

低聚物苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(ADR)是一种环境友好型环氧类扩链剂,不仅可以显著提高聚酯的重均分子量,还能有效降低生产成本,减少对环境的负担。相较于传统扩链剂,ADR的优势可以从多个维度进行分析。首先,在生产工艺方面,传统扩链剂包含卤素化合物和异氰酸酯类化合物,需要使用对环境和人体健康有害的化学物质,而ADR的合成过程更加绿色环保,大幅降低了潜在的环境风险。其次,从产品生命周期的角度出发,利用ADR制备的材料在废弃后更容易被自然分解,从而显著减少了对生态系统的长期影响。最后,就性能而言,ADR还能提供与传统扩链剂相当甚至更优的力学性能。

本文选用ADR作为PBAT的扩链剂,将PBAT与ADR在微型双螺杆挤出机中熔融共混,成功制备了聚合物PBAT/ADR,并对PBAT和PBAT/ADR的结构、流变性能及力学性能进行了系统分析和表征。将ADR加入PBAT中,ADR的环氧基团被打开,与PBAT中的端羟基和端羧基反应生成酯键和醚键,延长了PBAT分子链末端,有效改善了PBAT性能上的不足。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PBAT: TH801T 型, MFR=35 g/10 min, 新疆蓝山屯河降解材料有限公司; ADR: 4370 型, 德国 BASF 公司。PBAT 与 ADR 的分子结构式如图 1 所示。

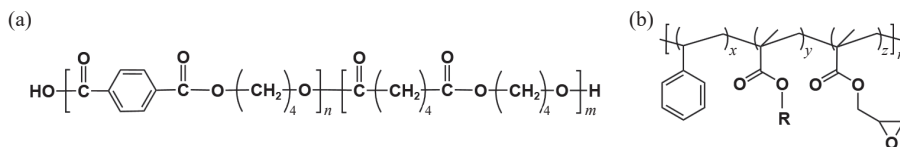


图 1 (a)PBAT 与(b)ADR 的分子结构式
Fig. 1 Molecular structures of (a) PBAT and (b) ADR

1.2 实验步骤

1.2.1 PBAT/ADR 的制备 首先, 将 PBAT 置于干燥箱中, 于 75 °C 抽真空干燥 4 h 以去除水分。将干燥后的 PBAT 与多元环氧扩链剂 ADR 加入双螺杆挤出机, 并在不同加工温度(160~220 °C, 温度梯度为 10 °C)下进行熔融共混扩链反应。当 ADR 与 PBAT 的质量比($m(\text{ADR})/m(\text{PBAT})$)分别为 0、0.9/100、1.2/100、1.5/100、1.8/100、2.1/100 时, 制得的聚合物分别标记为 PBAT、PBAT/ADR-0.9、PBAT/ADR-1.2、PBAT/ADR-1.5、PBAT/ADR-1.8 和 PBAT/ADR-2.1。双螺杆转速设定为 50 r/min, 最大扭矩为 40 N·m, 不同温区温度设定都为同一温度。扩链反应完成后, 将样品再次放入干燥箱中, 在 75 °C 干燥 4 h 以去除水分。

1.2.2 PBAT/ADR 样条及样片的制备 将上述扩链后的样品直接加入注塑机中进行注塑成型, 制成尺寸为 135 mm×13 mm×2 mm 的矩形样条以及直径 15 mm、厚度 1 mm 的圆形样片。注塑过程中, 模具温度设定为 25 °C, 最大扭矩为 700 N·m, 保压时间为 10 s。

1.3 测试与表征

MFR: 利用 XLR 400 型熔体流动速率仪(中国承德市金建检测仪器有限公司)测试 PBAT/ADR 熔融聚合物的熔体流动速率, 探究其扩链效果。在 190 °C 下, 称量 4~8 g 的样品装入料筒, 将样品压实, 预热 5 min 后, 再将 2.16 kg 的砝码放在活塞杆上, 让活塞在重力作用下下降, 从而将样品挤出, 收集平稳流出的试样, 计算出样品的 MFR。

凝胶含量: 将 PBAT/ADR 聚合物剪成颗粒状, 称取约 2.0 g 干燥过的聚合物颗粒并用铜网包裹, 放入到索氏提取器的提取管中, 在提取瓶中加入氯仿, 100 °C 油浴加热 48 h 后, 将不溶部分置于 75 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 称取干燥后的不溶物质量(m)。上述测试重复 3 次取平均值, 凝胶含量为 $m/2.0 \times 100\%$ 。

端羧基含量: 根据 GB/T 14190—2017, 采用酸碱滴定法测定 PBAT/ADR 聚合物中的端羧基含量。称取一定质量的聚合物试样, 将试样加入 50 mL 苯酚与三氯甲烷的体积比为 2:3 的混合溶液中, 加热至完全溶解, 然后冷却至 25 °C。在溶液中滴加 5~6 滴溴酚蓝指示剂, 用氢氧化钾(KOH)-乙醇(KOH 浓度为 0.05 mol/L)标准滴定溶液进行滴定, 当溶液颜色变蓝时到达滴定终点, 记录滴定液体积。上述测试重复 3 次取平均值, 按式(1)计算端羧基含量(mol/t):

$$\text{Terminal carboxyl content} = \frac{(V - V_0)c \times 10^3}{m} \quad (1)$$

其中, V 为试样消耗的滴定液体积 (mL); V_0 为空白溶液消耗的滴定液体积 (mL); c 为 KOH-乙醇标准滴定液的浓度 (mol/L); m 为试样质量 (g)。

动态流变性能: 使用配备 15 mm 平行板的 MARS 60 型旋转流变仪(美国 Thermo scientific 公司)测定 PBAT/ADR 聚合物的 G' 、损耗模量(G'')、损耗因子($\tan \delta$)以及 η^* 。将热压好的圆片在平行板模式下进行频率扫描, 测试温度为 190 °C, 扫描范围为 0.1~100.0 Hz, 剪切应力为 10 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。

热稳定性性能: 利用 TGA 550 型热重分析仪(美国 TA Instruments 公司)测试聚合物 PBAT/ADR 的热稳定性性能。取 5~10 mg 样品置于氧化铝坩埚中, 氮气氛围, 氮气的通量为 60 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 从 25 °C 升至 800 °C。

热性能: 利用 DSC 250 型差示扫描量热仪(美国 TA Instruments 公司)测试 PBAT/ADR 聚合物的熔融温度,探究其热性能。取 5~10 mg 样品于铝制坩埚中,参比盘为铝制空坩埚,在 60 mL/min 的氮气氛围下,从 -70 °C 升温至 330 °C 保温 10 min,再从 330 °C 降温至 -70 °C 保温 10 min,再第二次从 -70 °C 升温至 330 °C 同样保温 10 min,升温和降温速率都为 10 °C/min。

力学性能: 采用 INSTRON 5966 型万能材料试验机(英国 Instron Corporation 公司)测定 PBAT/ADR 聚合物的拉伸性能,测试速率为 100 mm/min。根据《塑料拉伸性能的测定第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》(GB/T 1040.2—2006)标准,将样品热压成条。

2 结果与讨论

2.1 ADR 对 PBAT 化学结构的影响

在加热环境下,ADR 的环氧基团被打开,与 PBAT 中的端羟基和端羧基反应生成酯键和醚键,形成聚合物 PBAT/ADR, 化学反应示意图如图 2 所示。

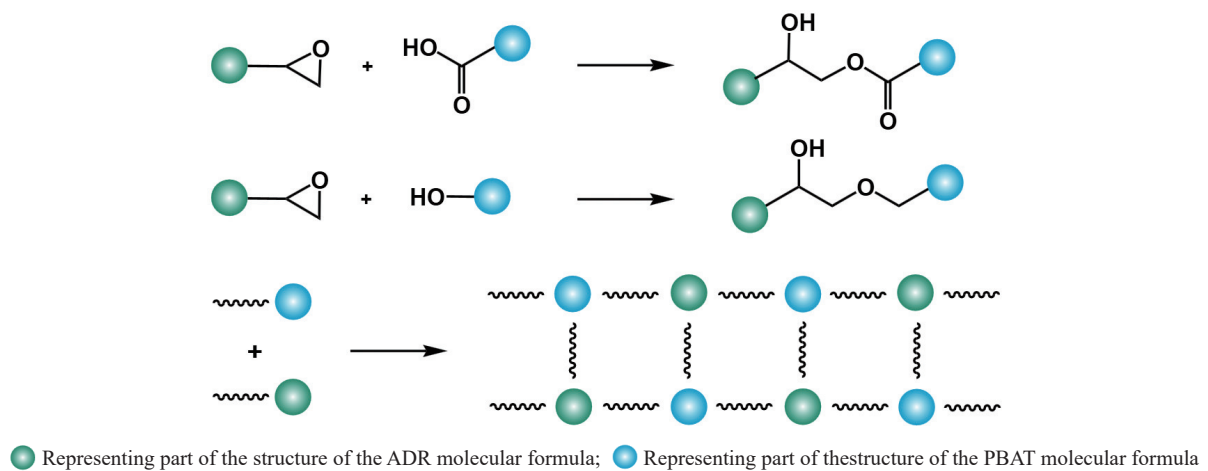


图 2 PBAT 与 ADR 的化学反应示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the chemical reaction of PBAT and ADR

在 190 °C 加工温度下,纯 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的扭矩-时间曲线如图 3 所示。在反应初始阶段,由于加料的影响,两种材料的扭矩均迅速上升。随着样品在挤出机中逐渐熔融,扭矩先急剧下降,随后趋于稳定。纯 PBAT 的扭矩随熔融共混时间的增加而逐渐下降,表明其熔体黏度较低且流动性较强,这种低黏度和高流动性的特性不利于后续材料的加工成型。此外,在 190 °C 的高温环境下,PBAT 可能发生降解,且熔融时间越长,降解现象越明显。相比之下,添加扩链剂 ADR 后,PBAT/ADR-1.8 的扭矩随着熔融共混时间的增加而逐步升高,这表明 PBAT 与 ADR 在挤出机腔体内发生了扩链反应。具体来说,ADR 中的环氧基团可以与 PBAT 中的端羧基和端羟基发生反应,生成醚键和酯键,从而提高体系的黏度。然而,需要注意的是,ADR 的添加量并非越多越好,过量的 ADR 会导致交联点增多,使分子链缠结严重,链段活动能力受限,结晶困难,并可能导致材料变脆,进而影响材料的加工性能和产品的使用性能。

在 190 °C 加工温度下,随着 ADR 用量的增加,PBAT/ADR 的 MFR 明显下降(图 4(a)),表明支化大分子的形成增强了大分子链间的缠结效应,重均分子量增大,从而实现了扩链效果。PBAT/ADR-1.8 的 MFR 为

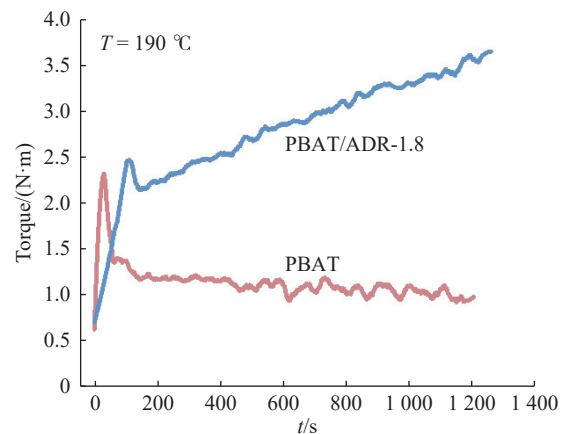


图 3 190 °C 下 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的扭矩-时间曲线

Fig. 3 Torque-time curves of PBAT and PBAT/ADR-1.8 at 190 °C

4.8 g/10 min, 符合工业使用要求(3~5 g/10 min)。随着扩链剂用量的进一步增加, PBAT/ADR-2.1 的 MFR 降至 1.9 g/10 min, 说明过量的 ADR 形成了交联点, 导致 PBAT 与 ADR 之间产生交联网络结构。随着温度和扩链剂含量的增加, 聚合物的 MFR 显著降低(图 4(b))。由于高温可能引发 PBAT 的热降解, 从而对其耐老化性能产生不利影响, 因此在实际应用中应避免过高的温度。实验结果表明, 仅在 190、200 °C 和 210 °C 加工温度下, PBAT/ADR-1.8 的 MFR 能够满足工业使用的标准。基于此, 后续研究将重点探讨在 25 °C 加工温度下 PBAT 以及 190、200、210 °C 加工温度下 PBAT/ADR-1.8(分别标记为 PBAT/ADR-1.8(190 °C)、PBAT/ADR-1.8(200 °C)、PBAT/ADR-1.8(210 °C))的综合性能。

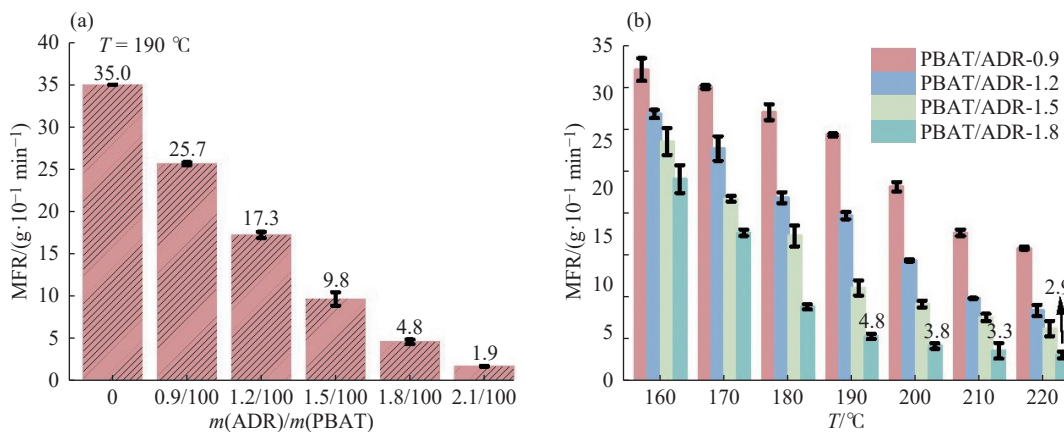


图4 (a)190 °C 下, PBAT/ADR 的 MFR; (b)不同加工温度下 PBAT/ADR 的 MFR

Fig. 4 (a) MFR of PBAT/ADR at 190 °C; (b) MFR of PBAT/ADR with different processing temperatures

PBAT 及在不同加工温度下 PBAT/ADR-1.8 的凝胶含量和端羧基含量如表 1 所示。随着温度升高, PBAT 与 ADR 之间的反应速率加快, ADR 中的环氧基团被不断打开, 并与 PBAT 中的端羧基发生反应生成支化大分子。这一过程导致端羧基含量逐渐降低, 同时凝胶含量逐渐增加。上述现象进一步验证了在扩链过程中, PBAT 与 ADR 发生了扩链反应, 产物重均分子量增大并形成了交联网络结构。此外, 高分子聚酯在加热条件下可能发生热降解, 并伴随交联反应形成三维网状结构的凝胶, 这种凝胶对聚酯成膜过程中的加工性能具有显著影响; 且 PBAT 主链结构中的端羧基可能催化其降解过程, 进而影响 PBAT 膜的耐老化性能。因此, 在实际应用中, 扩链后的凝胶含量和端羧基含量越低越好。

表 1 PBAT 及不同加工温度下 PBAT/ADR-1.8 的凝胶含量以及端羧基含量

Table 1 Gel content and terminal carboxyl content of PBAT and PBAT/ADR-1.8 at different processing temperatures

Sample	Gel content/%	Terminal carboxyl content/(mol·t ⁻¹)
PBAT	0.01	24.80
PBAT/ADR-1.8(190 °C)	10.44	13.04
PBAT/ADR-1.8(200 °C)	12.32	11.35
PBAT/ADR-1.8(210 °C)	14.93	7.25

2.2 PBAT 与 PBAT/ADR 的流变性能

PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的流变性能如图 5 所示。随着温度的升高, PBAT/ADR-1.8 的 G' 和 G'' 均呈现显著增大趋势, 尤其是在低频区域, G' 和 G'' 的增长幅度更为明显(图 5(a, b))。这是由于扩链改性显著增加了 PBAT 的重均分子量和支化程度, 从而增强了分子链之间的缠结效应。此外, 温度的升高加速了 PBAT 与 ADR 之间的反应, 形成了更多的交联网络结构, 导致分子链运动和松弛变得更加困难。这种变化使得 PBAT/ADR-1.8 的熔体强度和熔体弹性增强, 从而提高了扩链后聚合物的模量。随着加工温度的升高, $\tan \delta$ 减小(图 5(c)), 较小的 $\tan \delta$ 值表明聚合物的弹性响应更快, 黏性耗散减弱, 这说明经过扩链处理后, PBAT 的分子链结构从线形转变为长支化交联网络结构。如图 5(d)所示, 纯 PBAT 在较宽的低频范围内(0.1~3 rad/s)表现

出牛顿流体行为,其 η^* 不随频率的变化而改变,然而,在高频率下则呈现出剪切变稀的行为。随着温度的升高,扩链体系的 η^* 逐渐增加,PBAT/ADR在低频下的 η^* 平台消失,聚合物表现出明显的非牛顿流体特性。此外, η^* 的下降趋势更加显著,表明扩链后的PBAT取向和剪切变稀行为更为明显,这也进一步证实了升高温度促使体系的重均分子量增大、分子链变长、支化度提高以及交联网络增多,从而导致高频下更多的分子链网络发生解缠结。

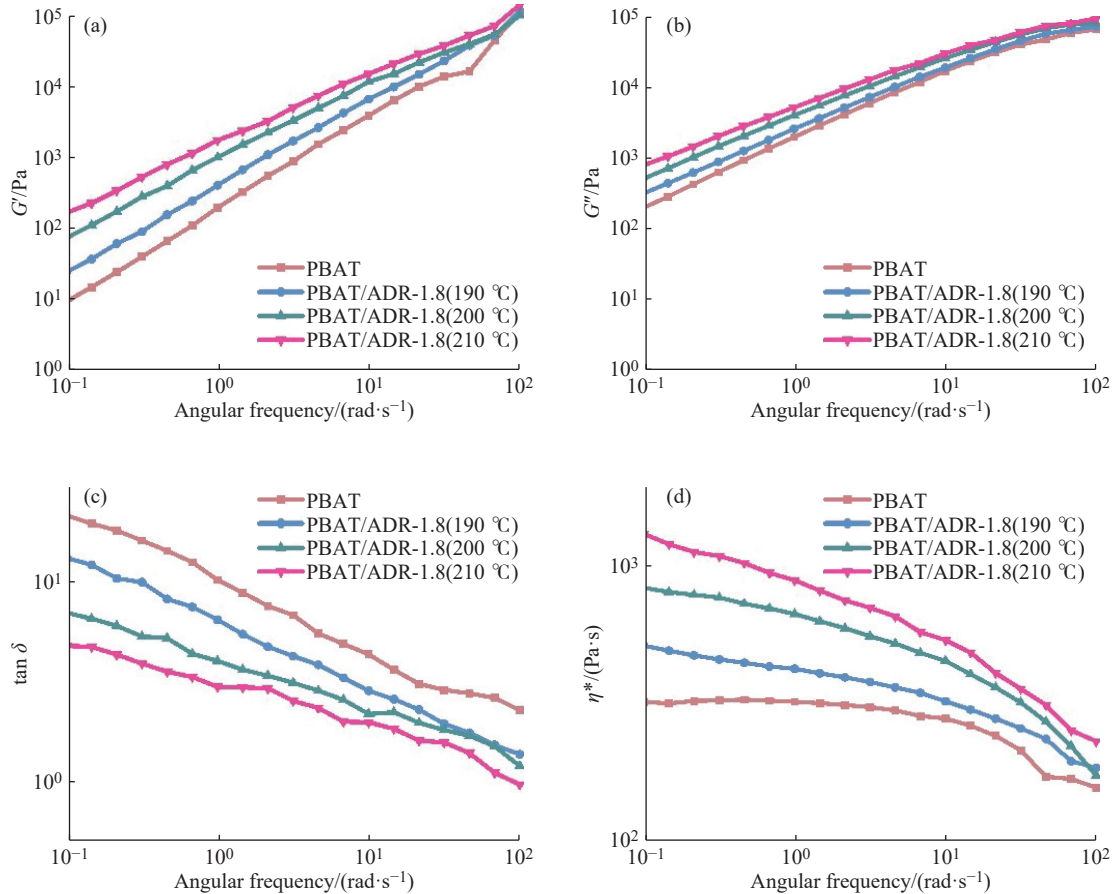


图5 PBAT及不同加工温度下PBAT/ADR-1.8的流变性能

Fig. 5 Rheological properties of PBAT and PBAT/ADR-1.8 at different processing temperatures

图6(a)所示为PBAT和PBAT/ADR的 G' 与 G'' 的关系图。其中交点($G'=G''$)代表样品从更黏性行为($G'<G''$)向更弹性行为($G'>G''$)的转变。在相同损耗模量下,随着温度的升高,聚合物的 G' 显著提升,并且曲线在高频区逐渐接近等模量线。这一现象进一步验证了扩链反应显著提高了聚合物的重均分子量和熔体强度。 $\eta'-\eta''$ 图(η' 为 η^* 的实部, η'' 为 η^* 的虚部)常用于研究具有松弛时间分布材料的黏弹性质,特别是非均相聚合物体系。对于许多聚合物, $\eta'-\eta''$ 图中通常会出现2个弧,左侧弧表示聚合物链的松弛,右侧弧则归因于液滴松弛现象。从图6(b)可以明显看出,纯PBAT仅显示1个圆弧,而PBAT/ADR聚合物则在圆弧右侧出现了1个尾部或第2个圆弧。随着温度升高,两部分之间的上翘趋势明显向高黏度区域移动。此外,在PBAT/ADR-1.8(210 °C)中,受约束的PBAT链的松弛现象更为显著,这证实了ADR的加入促使PBAT形成了网状结构,从而抑制了PBAT链的长链运动。综上所述,扩链处理使得PBAT的分子链结构由原来的线形逐渐转化为支化结构,支化程度和交联程度随温度升高而增强,从而改善了熔体的黏弹性。

2.3 PBAT与PBAT/ADR的热性能

PBAT及PBAT/ADR-1.8的二次升温DSC曲线如图7(a)所示。从图中可以清晰地观察到,纯PBAT的玻璃化转变温度(T_g)为 -35 °C,熔点(T_m)为 124 °C。随着加工温度的升高,PBAT/ADR的 T_g 逐渐增加。当加工温度为 210 °C时, T_g 达到 -28 °C,相比纯PBAT提高了 7 °C。这是由于PBAT与ADR之间的相互作用导致PBAT分子链段运动受限。温度变化对PBAT/ADR的熔点影响较小,但其结晶温度随扩链反应温度的升高而

降低。随着加工温度上升, PBAT/ADR 的结晶温度逐渐减小(图 7(b))。纯 PBAT 样品的结晶温度为 93 °C, 而 PBAT/ADR(210 °C) 的结晶温度降至 84 °C。这表明虽然扩链反应生成的支化结构增加了晶核位点数量并加速了成核过程, 但也限制了 PBAT 链段的运动, 从而降低了结晶温度。PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的 TGA 曲线(图 7(c))显示了一步分解过程。当温度低于 300 °C 时, PBAT 保持稳定, 未出现失重现象, 表现出良好的热稳定性。随着测试温度升高, 纯 PBAT 开始出现失重, 失重 5% 时的分解温度($T_{d5\%}$)为 358 °C。相比之下,

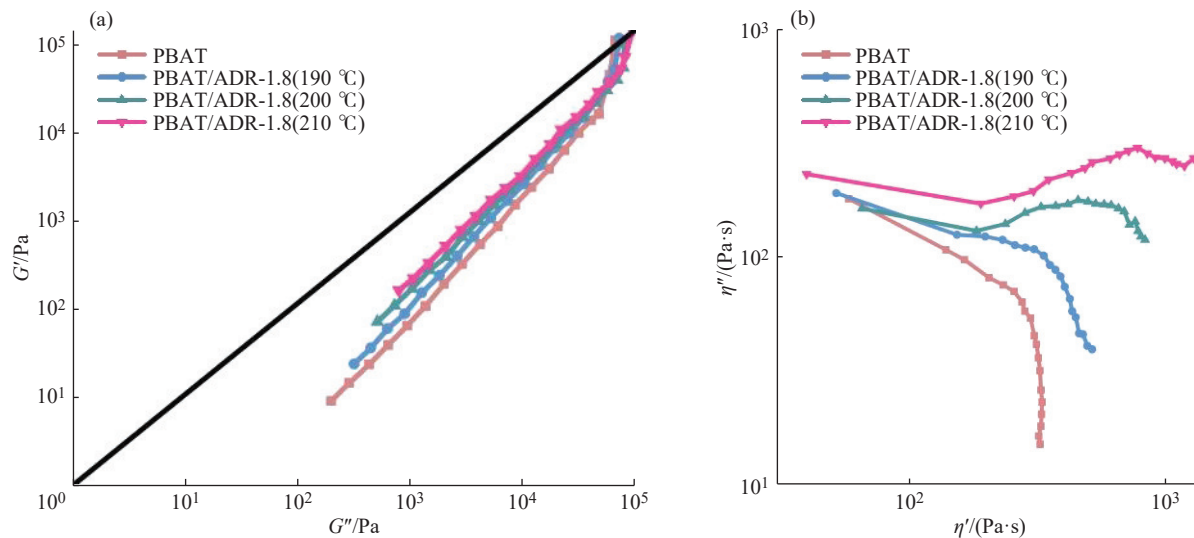


图 6 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的(a) G' - G'' 和(b) η' - η''

Fig. 6 (a) G' - G'' and (b) η' - η'' of PBAT and PBAT/ADR-1.8

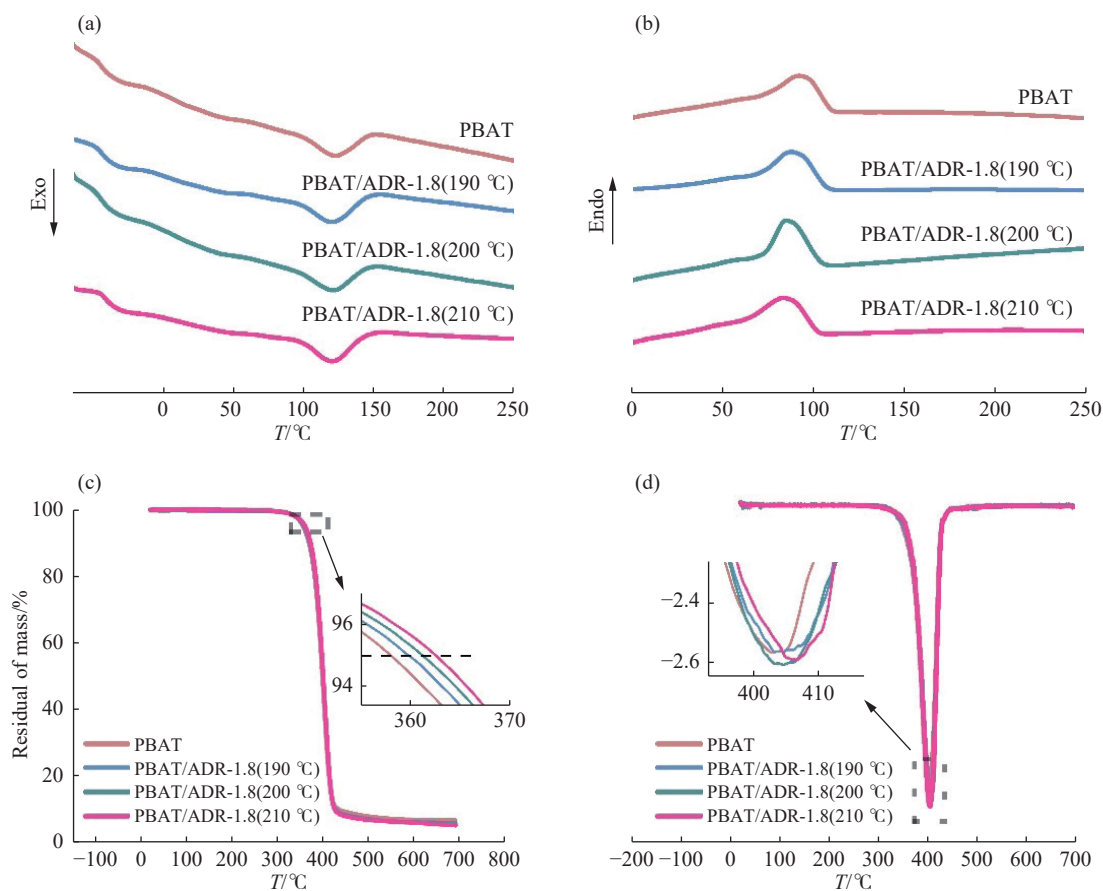


图 7 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的(a)结晶、(b)熔融、(c)TGA 和(d)DTG 曲线

Fig. 7 (a) Crystallization, (b) melting, (c) TGA and (d) DTG curves of PBAT and PBAT/ADR-1.8

PBAT/ADR 的分解温度随温度升高而增加,其中 PBAT/ADR(210 °C)的 $T_{d5\%}$ 为 363 °C。这表明加入 ADR 后, PBAT 的重均分子量增大,结构更加稳定,热稳定性有所提升。PBAT 的最快分解速率随温度的升高而增加(图 7(d)),这一结果与前述关于热稳定性的结论一致,进一步验证了 ADR 的加入以及加工温度对 PBAT 结构和热性能的影响。

2.4 PBAT 与 PBAT/ADR 的力学性能

PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的应力-应变曲线如图 8 所示,具体数据如表 2 所示。纯 PBAT 的抗拉强度为 15.7 MPa,断裂伸长率为 297.4%,随着 ADR 的加入以及加工温度的升高, PBAT 的力学性能显著提升。当加工温度为 210 °C 时,聚合物的拉伸性能最好,抗拉强度为 19.2 MPa,断裂伸长率高达 1036.3%,相较于纯 PBAT,抗拉强度提升了近 4 MPa。扩链剂 ADR 与 PBAT 形成支化结构,一定程度上抑制了分子链的运动能力,增强了 PBAT 的韧性。因此, PBAT/ADR 表现出更高的力学强度和断裂伸长率。

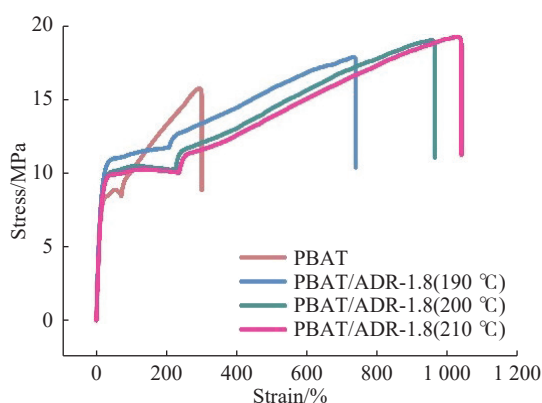


图 8 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of PBAT and PBAT/ADR-1.8

表 2 PBAT 及 PBAT/ADR-1.8 的力学性能

Table 2 Mechanical properties of PBAT and PBAT/ADR-1.8

Sample	Young's modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Breaking elongation/%
PBAT	97.8±2.5	15.7±0.2	297.4±26.6
PBAT/ADR-1.8(190 °C)	94.2±1.8	17.8±0.5	735.8±18.9
PBAT/ADR-1.8(200 °C)	92.8±3.7	19.0±0.3	960.0±21.7
PBAT/ADR-1.8(210 °C)	91.5±2.6	19.2±0.6	1036.3±13.5

3 结 论

(1)在 PBAT 中引入扩链剂 ADR 可快速引发扩链反应,显著降低 PBAT 的熔体流动速率(从 35 g/10 min 降至 3~5 g/10 min),形成支化大分子,从而提高 PBAT 的重均分子量。这一过程在不改变 PBAT 降解性能的前提下,有效缩短了工业生产时间。

(2)随着扩链剂 ADR 的加入和加工温度的升高, PBAT/ADR 的弹性、黏性、复数黏度以及热稳定性均有所提升。与纯 PBAT 相比,在 210 °C 加工温度下, PBAT/ADR-1.8 的结晶温度降低了 9 °C,玻璃化转变温度从 -35 °C 升高至 -28 °C,热分解温度从 358 °C 提升至 363 °C。这表明扩链剂的引入和加工温度的升高共同改善了样品的加工性能和耐热性。

(3)扩链剂 ADR 显著增强了 PBAT/ADR 聚合物的力学性能。在 210 °C 加工温度下, PBAT/ADR-1.8 表现出最佳的拉伸性能,抗拉强度达到 19.2 MPa,断裂伸长率高达 1036.3%。

参考文献:

- [1] CHAMAS A, MOON H, ZHENG J J, QIU Y, TABASSUM T, JANG J H, ABU-OMAR M, SCOTT S L, SUH S. Degradation rates of plastics in the environment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(9): 3494-3511.
- [2] NAPPER I E, THOMPSON R C, BENTLEY J, DAVIES A, DOWLING T P F, JAH M, JAMES H, MINER K, MONTEIRO N, PAINTING T K M, QUINN M, KOLDEWEY H. A sustainable development goal for space: Applying lessons from marine debris to manage space debris [J]. *One Earth*, 2025, 8(2): 101168.
- [3] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700782.
- [4] JAMBECK J R, GEYER R, CHRIS W, SIEGLER T R, PERRYMAN M, ANTHONY A, NARAYAN R, LAW K L. Plastic waste

- inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768-771.
- [5] DIANA K. Three ways to solve the plastics pollution crisis [J]. *Nature*, 2023, 616(7956): 234-237.
- [6] MACLEOD M, ARP H P H, TEKMAN M B, JAHNKE A. The global threat from plastic pollution [J]. *Science: New York*, 2021, 373(6550): 61-65.
- [7] RAMOS V H P, BUCIO E, GÓMEZ L C D, DÍAZ D. Photocatalytic degradation of polystyrene under mild conditions by nanostructured bismuth carbonate [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 235: 111271.
- [8] SULONG N, RUS A Z M. Biopolymer-based thermoplastic mixture for producing solid biodegradable shaped bodies and its photo degradation stability [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, 50(1): 012068.
- [9] PATNAIK S, PANDA A K, KUMAR S. Thermal degradation of corn starch based biodegradable plastic plates and determination of kinetic parameters by isoconversional methods using thermogravimetric analyzer [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(4): 1449-1459.
- [10] LUCAS N, BIENAIME C, BELLOY C, QUENEUEDEC M, SILVESTRE F, NAVA-SAUCEDO J E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4): 429-442.
- [11] AYODEJI A, PRASHANT B, SUREN S, SANTHOSH P. Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes [J]. *The Science of The Total Environment*, 2020, 759: 143536.
- [12] BASKARAN M, MYSOON A, LATIFAH A, SEBASTIN R J, WOONG K, NATCHIMUTHU K, KASIM M R. *In vivo* degradation of polyethylene terephthalate using microbial isolates from plastic polluted environment [J]. *Chemosphere*, 2022, 310: 136757.
- [13] ZHANG Y, NEDERGAARD P J, ENGIN E B, GUO Z. Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery [J]. *Biotechnology Advances*, 2022, 60: 107991.
- [14] MOHANAN N, MONTAZER Z, SHARMA P K, LEVIN D B. Microbial and enzymatic degradation of synthetic plastics [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 580709.
- [15] CIUFFI B, FRATINI E, ROSI L. Plastic pretreatment: The key for efficient enzymatic and biodegradation processes [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 222: 110698.
- [16] FERREIRA F V, CIVIDANES L S, GOUVEIA R F, LONA L M F. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(s2): E7-E15.
- [17] 王格侠, 黄丹, 张维, 季君晖. 典型生物降解聚酯在海水中的降解性能 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(5): 492-499.
WANG G X, HUANG D, ZHANG W, JI J H. Degradation performance of typical biodegradable polyesters in seawater [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(5): 492-499.
- [18] WU X, ZHANG K, ZHANG B, SHANG X W, LIU J H, LIU Y L, ZHANG X Y, WANG Q H, XIE J Z, XU J. Mechanism of the performance difference and effect of blow-up ratio parameters on biodegradable poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/polylactide composite mulch films [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2024, 65(2): 659-669.
- [19] 金安妮, 余奋霞, 王玉林, 杜特, 贺婧. PBAT 全生物降解地膜降解特征 [J]. *环境科学*, 2025, 46(1): 551-559.
JIN A N, YU F X, WANG Y L, DU T, HE J. Degradation characteristics of PBAT fully biodegradable mulch film [J]. *Environmental Science*, 2025, 46(1): 551-559.
- [20] JIAO J, ZENG X B, HUANG X B. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1): 19-26.
- [21] VILLALOBOS M, AWOJULU A, GREELEY T, TURCO G, DEETER G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics [J]. *Energy*, 2006, 31(15): 3227-3234.
- [22] DADASHI P, SOLTANI E, ELHAMNIA M, MOTLAGH G H. Decoupling interfacial compatibilization and chain extension in polymer blends using rheology: PBAT/EVOH with MDI [J]. *Journal of Polymer Research*, 2025, 32(2): 32-48.
- [23] MIJEON S, EUNCHO J, HYEONGPARK T, WOOKHWANG S. The effect of isocyanate on the properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Kenaf fiber composites [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(12): 10799-10811.
- [24] WU J Q, WANG L M, QI B. Effects of chitosan nanoparticles and 4, 4' methylene-diphenyl diisocyanate on the poly(lactic acid)/poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composite properties [J]. *Membranes*, 2023, 13(7): 637.

(责任编辑: 王吉晶)