

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.007

2,6-吡啶二羧酸改性 PBAT 共聚酯的制备及性能

何志超^{1,2}, 乔妍斐^{1,2}, 聂广^{1,2}, 李迎春^{1,2}

(1. 中北大学材料与工程学院, 太原 030051; 2. 山西省聚酰胺材料技术创新中心, 太原 030051)

摘要: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)作为一种生物降解性良好的聚酯,有望成为传统塑料的最佳替代品,但其较差的热性能和力学性能限制了 PBAT 进一步的应用和发展。为改善 PBAT 的综合性能,以 1,4-丁二醇、己二酸、对苯二甲酸为原料,将 2,6-吡啶二羧酸(DA)作为第四单体引入分子链中,通过一锅法制备了 PBAT 及其改性共聚酯 PBDAT。对共聚酯进行了结构表征,并通过特性黏度测定、流变测试、差示扫描量热分析、热重分析、力学性能测试、生物降解性评估等方法对其性能进行了系统研究。主要探讨了 DA 含量对共聚酯热稳定性、力学性能以及降解性能的影响。结果表明,DA 的刚性结构提高了 PBDAT 失重 5% 时的温度、最大分解速率温度和 600 °C 下的残炭率;PBDAT 的拉伸强度与断裂伸长率显著提高,其中 PBDAT 中 DA 物质的量为 0.02 mol 时,拉伸强度最高(21.45 MPa),比未改性 PBAT 提高了 52.9%;PBDAT 中 DA 物质的量为 0.06 mol 时,断裂伸长率最高(1 198.89%),比 PBAT 提高了 30.27%;同时,DA 的加入使共聚酯的结晶度降低,增加了无定形区域,促进了降解酶与酯键的接触,提高了共聚酯的降解速度。因此,PBDAT 在热稳定性和力学性能上的优异性扩展了 PBAT 的应用范围。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯;吡啶二羧酸;共聚改性;生物可降解塑料;熔融缩聚

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0049-09

Preparation and properties of 2,6-pyridinedicarboxylic acid modified PBAT copolyesters

HE Zhichao^{1,2}, QIAO Yanfei^{1,2}, NIE Guang^{1,2}, LI Yingchun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Poly (butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT), as a kind of polyesters with good biodegradability, will be the best alternative to traditional plastics, but its poor thermal and mechanical properties limit the further application and development of PBAT. In order to improve the comprehensive performance of PBAT, PBAT and its modified copolyesters PBDAT were prepared by the one-pot method by introducing 2,6-pyridinedicarboxylic acid (DA) as the fourth monomer into the molecular chain using 1,4-butanediol, adipic acid, and terephthalic acid as raw materials. The copolyesters were structurally characterized and properties were systematically investigated by characteristic viscosity determination, rheological testing, differential scanning calorimetry analysis, thermogravimetric analysis, mechanical property testing, biodegradability assessment. The effects of DA on the thermal stability, mechanical properties, and degradation properties of copolyesters were investigated. The results show that the rigid structure of DA increases the temperature of the weight loss of 5%, the maximum decomposition rate temperature, and the residual carbon value at 600 °C of the copolyesters, the tensile properties and elongation at break of PBDAT are significantly improved, with the highest tensile strength of 21.45 MPa at 0.02 mol DA in PBDAT, which is 52.9% higher than that of the unmodified PBAT. The highest elongation at break of 1 198.89% is observed when the amount of DA in PBDAT is 0.06 mol, which is 30.27% higher than that of PBAT. Meanwhile, the addition of DA decreases the crystallinity of the copolyesters, increases the amorphous region, and facilitates the contact between degradation enzymes and ester bonds, which increases the degradation rate of the copolyesters. Therefore, the excellence of PBDAT in thermal stability and mechanical properties extends the application range of PBAT.

Keywords : poly (butyleneadipate-co-terephthalate) ; pyridinedicarboxylic acid ; copolymerization modification ; biodegradable plastics ; melt polycondensation

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202303021222103), 中国博士后科学基金面上项目(2024M763036)

通信作者: 李迎春, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向包括可生物降解聚酯的高性能化、长碳链尼龙的研究与制备、高分子材料的功能化等

收稿日期: 2025-05-30

引用格式: 何志超, 乔妍斐, 聂广, 等. 2,6-吡啶二羧酸改性 PBAT 共聚酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8):49-57.

HE Zhichao, QIAO Yanfei, NIE Guang, et al. Preparation and properties of 2,6-pyridinedicarboxylic acid modified PBAT copolyesters[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):49-57.

作为一种生物降解性良好的聚酯,聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)可作为传统石化塑料的可持续替代品^[1],有着良好的热性能和力学性能,被广泛应用于膜袋餐具^[2]、农膜地膜^[3]、医用材料^[4]等领域。然而,由于PBAT的强度不足,很大程度上限制了其在一些领域的应用。

目前,对于PBAT的改性大多聚焦于共混改性^[5-7]。但共混改性往往存在相容性问题^[8],采用共聚改性则能很好地解决这一问题。葛铁军等^[9-10]采用熔融缩聚法,分别将1,4-环己烷二甲醇(CHDM)和1,4-环己烷二甲酸(CHDA)作为共聚单体引入分子链中代替部分醇或酸。在CHDM和1,4-丁二醇(BDO)物质的量比为25:75的条件下,所得共聚酯展现出了最佳的综合性能,其拉伸强度高达20.74 MPa,相较于PBAT提升了17%。另一方面,当对苯二甲酸(TPA):己二酸(AA):CHDA物质的量比为1:1:1.1时,共聚酯的断裂伸长率高达1 314.66%,相较于PBAT,提高了近70%。研究表明,CHDM代替部分BDO,只有当CHDM和BDO物质的量之比大于25:75时才能够改善共聚酯的拉伸强度^[9]。而CHDA的引入虽在一定程度上提高共聚酯的断裂伸长率,但共聚酯的拉伸强度不增反降^[10]。

Fei等^[11]将低分子量PBAT与生物基异氰酸酯和二氧化碳衍生的双羟基烷基氨基甲酸酯熔融共聚,共聚后PBAT的力学性能显著增强,测试结果表明,材料的抗拉强度和断裂延伸性都获得了较大的提升,断裂韧性高达583 MJ/m²,远优于市售高分子量PBAT及其复合材料。这归因于聚合物链间存在较强的氢键作用,且拉伸应力诱导高分子链在受力方向上产生取向效应,发生了应变诱导的结晶。

李济晨^[12]以苹果酸、柠檬酸、酒石酸作为支化剂,通过熔融缩聚方法合成具有不同支化程度的长链支化PBAT共聚酯,各个样品的力学性能均有一定的提高。其中,酒石酸添加量为二酸物质的量分数的3‰时,拉伸强度提高了35.16%。长支链结构增强了分子链间的缠结作用,从而显著改善材料的力学性能。但由于支化剂的特殊结构,在合成过程中需要避免支化剂自聚。

冯豫^[13]以2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为第四单体,对PBAT衍生物PBSeT进行共聚改性。当FDCA的添加量达到TPA物质的量的10%时,材料拉伸强度达到15.3 MPa,较纯PBSeT提高了64.3%。

李贤勇^[14]以FDCA代替部分TPA,对PBAT进行共聚改性。随着FDCA替代PTA比例从0%上升到20%,共聚酯的拉伸强度从17.58 MPa增加至27.32 MPa。以上研究表明,在PBAT分子结构中引入芳香杂环衍生物可以有效改善其力学性能,且FDCA对于共聚酯力学性能的增强效果优于TPA。

2,6-吡啶二羧酸(DA)是一种含有刚性氮杂环的羧酸,具有与FDCA类似的结构。DA分子结构中的刚性结构,可用于改善共聚酯的热稳定性和力学性能^[9]。因此,笔者采用熔融缩聚的方法,将DA作为第四单体加入PBAT分子链中,合成了一种新型共聚酯:聚对苯二甲酸-己二酸-吡啶二羧酸丁二酯(PBDAT),旨在通过吡啶环的刚性结构增强PBAT共聚酯的综合性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPA:工业级,中国石化扬子石油化工有限公司;
AA:工业级,衡水京华化工有限公司;
BDO:工业级,广州浩盛化工有限公司;
DA:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;
钛酸四丁酯(TBOT):分析纯,无锡亚泰联合化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

聚合反应釜:BR-5L,威海博锐化工机械有限公司;
真空干燥箱:DZF-6000,巩义市予华仪器有限责任公司;
微型注塑机:LY-88,江苏维达机械有限公司;
傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor-27,瑞士Bruker公司;
核磁共振波谱仪:AVANCE III HD,瑞士Bruker公司;
X射线衍射(XRD)仪:D/max-Rb,日本理学(Rigaku)公司;
旋转流变仪:ARES-G2,美国TA公司;
差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3,瑞士梅特勒-托利多集团;
热重(TG)分析仪:TGA-2,瑞士梅特勒-托利多集团;
电子万能试验机:CMT6104,深圳新三思材料检测有限公司;
高低温湿热交变试验箱:HLTSJ-100-II,上海

儒一恒温设备中心;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本JEOL公司。

1.3 试样制备

在反应釜中,通过直接酯化缩聚法反应合成不同含量DA改性的PBAT共聚酯。

1.3.1 PBAT的合成

在190℃的酯化温度下,向反应釜中加入TPA(3.5 mol),AA(3.5 mol),BDO(9.8 mol)和催化剂TBOT(0.018 mol)。在反应中醇和酸的物质的量比为1:1.4,TPA与AA的物质的量比为5:5。反应5 h左右后,当实际排水量达到理论排水量时,酯化阶段结束,调整阀门开关,转入缩聚阶段。加入催化剂TBOT(0.009 mol)后,将温度提升至230℃进行酯化反应,随后抽真空继续反应,当反应釜中聚合物体系黏度较高时,反应结束。

1.3.2 PBDAT的合成

在190℃的酯化温度下,向反应釜中加入TPA(3.5 mol),AA(3.5 mol),BDO(3.5 mol)、不同物质的量分数的DA和催化剂TBOT(0.006 mol),转速90 r/min下反应1.5 h,以保证DA的完全反应。

随后进入第二酯化阶段,温度提高至210℃,转速为100 r/min。加入催化剂TBOT(0.012 mol)和剩余BDO(6.3 mol),反应持续3.5 h左右。当实际排水量达到理论排水量时,酯化阶段结束,调整阀门开关,转入缩聚阶段。

缩聚阶段将温度提高至230℃,加入催化剂TBOT(0.009 mol),抽真空继续搅拌,当反应釜电子控制箱上的扭矩值达到最大时反应结束。

得到条状固体样品后造粒,在40℃下干燥24 h等待测试。共聚酯配方及命名见表1。制备过程如图1所示。

表1 共聚酯配方及命名

Tab. 1 Formulation and naming of copolyesters

Samples	$n_{(-OH)}:n_{(-COOH)}$	$n_{(TPA)}:n_{(AA)}$	$n_{(DA)}/\text{mol}$
PBAT	1.4:1	5:5	0
PBDAT-0.02	1.4:1	5:5	0.02
PBDAT-0.04	1.4:1	5:5	0.04
PBDAT-0.06	1.4:1	5:5	0.06
PBDAT-0.08	1.4:1	5:5	0.08
PBDAT-0.10	1.4:1	5:5	0.10

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试。

按照GB/T 6040-2019测试,将粉末状共聚酯

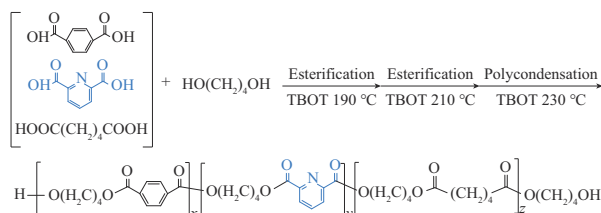


图1 PBDAT的合成路线图

Fig. 1 Synthesis roadmap of PBDAT

样品用溴化钾(KBr)压片,使用FTIR仪在4 000~600 cm^{-1} 的范围内记录不同基团的振动吸收峰,以4 cm^{-1} 的分辨率扫描32次。

(2)核磁共振测试。

将共聚酯样品溶解于氘代氯仿溶剂,加入四甲基硅烷(TMS)内标,脉冲宽度7.6 μs ,弛豫延迟时间1 s,扫描32次,通过核磁共振波谱仪获取氢谱信息。

(3) XRD测试。

采用微型注塑机制备2 cm×2 cm×2 mm规格的方形试样,使用XRD仪(Cu靶,40 kV,100 mA)进行物相分析,扫描区间10°~30°,步进角度0.02°,每步测量30 s。

(4)特性黏度和黏均分子量测试。

根据GB/T 14189-1993测试,每个组分样品各称取1 g,以苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷作为溶剂(质量比1:1),使溶液浓度为5 g/dL。使用毛细管内径为0.8 mm的乌氏黏度计进行测试,恒温水浴温度为(25±0.05)℃,最终按照式(1)~式(4)计算出特性黏度($[\eta]$)和黏均分子量(M_η)。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

$$[\eta] \approx \frac{\eta_{sp} + \ln \eta_r}{2c} \quad (3)$$

$$M_\eta^\alpha = \frac{[\eta]}{K} \quad (4)$$

式中: η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; η 为溶液黏度; η_0 为纯溶剂黏度; t 为聚合物溶液流出时间; t_0 为纯溶剂流出时间; $[\eta]$ 为特性黏度,单位dL/g; c 为浓度,单位g/dL; M_η 为黏均分子量,单位g/mol; α ,K为经验常数。

(5)流变性能测试。

采用微型注塑机制备直径2 cm、厚度0.2 mm规格的圆形试样,使用旋转流变仪对共聚酯进行流变行为的表征。设置固定应变为1%,频率范围0.1~

100 rad/s,测试温度为160 °C。

(6) DSC测试。

按照 GB/T 19466.3-2004,在 N₂ 氛围下进行测试,将5 mg左右的样品放置在铝制坩埚中,先快速升温至200 °C,等温5 min以消除热历史。然后,以10 °C/min的降温速率降温至-50 °C。接着,以10 °C/min的升温速率再次升温至200 °C,最后,再快速降温至室温。取实验数据的第二段和三段为测试结果进行分析。

(7) TG测试。

按照 GB/T 33047.1-2016,在 N₂ 氛围下进行测试,将5 mg左右的样品放置在坩埚中,将样品按照每分钟10 °C的速率升温约1 h,直至600 °C。

(8)力学性能测试。

采用微型注塑机制备 I 型哑铃型试样(标距25 mm,宽度5 mm),根据 GB/T 1040.1-2018,拉伸性能测试在50 mm/min的加载速率下完成。测试前,所有样品均在25 °C的标准大气中保存至少24 h。

(9)生物可降解能力测试。

采用微型注塑机制备1 cm×1 cm×0.3 mm规格的共聚酯试样(150 °C恒温成型)。将试样浸置于37 °C恒温的酶解体系(0.8 mg/mL 脂肪酶磷酸缓冲液,pH=7.2)中进行生物降解测试。实验过程中每7 d更新酶解液并取样分析,使用蒸馏水清洗试样表面残留物,真空干燥至质量恒定后记录质量变化。通过28 d连续监测试样的累计质量损失率,系统评估该共聚酯材料的生物降解特性。

(10) SEM观察。

按照 GB/T 16594-2008,使用 SEM 观察共聚酯降解前后的表面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图2为PBAT和PBDAT共聚酯的FTIR图。由图2可知,2 953 cm⁻¹和2 862 cm⁻¹处为亚甲基中碳氢键(C—H)的特征伸缩振动,是脂肪族分子链的特征吸收峰。1 715 cm⁻¹处的吸收峰为碳氧双键(C=O)的强伸缩振动吸收峰,1 265,1 102 cm⁻¹处的吸收峰为酯基碳氧碳(C—O—C)的伸缩振动吸收峰,证明了酯基的形成。1 600,1 580,1 505,1 455 cm⁻¹处为苯环骨架的振动吸收峰,证明了苯环结构的存在。当分子链中含有(CH₂)_n(n≥4)序列时,在725 cm⁻¹附近有亚甲基的平面摇摆振动吸收峰,且随着n值

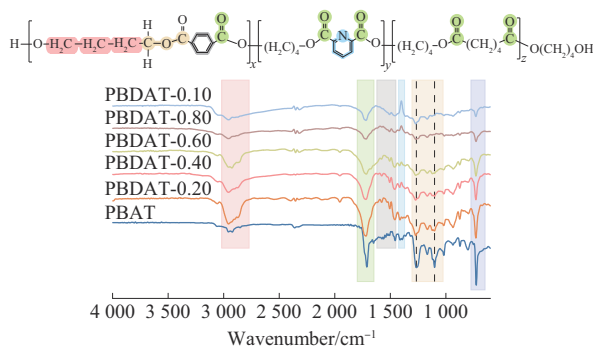


图2 PBAT和PBDAT共聚酯的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PBAT and PBDAT copolyesters

的增大,该峰逐渐向更高的波数偏移。因此,在728 cm⁻¹处是亚甲基的平面摇摆振动吸收峰,说明己二酸接入分子链中^[9-10,14]。1 404 cm⁻¹处则为吡啶环的骨架振动峰^[15],可以发现PBAT曲线中没有该吸收峰,但PBDAT曲线中均出现了强度不同的该吸收峰,表明DA的成功引入。综上所述,证明了所合成的聚合物为PBDAT共聚酯,且第四单体被成功引入到分子链中。

2.2 核磁共振氢谱(¹H NMR)分析

图3为PBAT和PBDAT共聚酯的¹H NMR图,氘代氯仿的化学位移为7.26。吡啶环与苯环的结构很相似,吡啶环与苯环上氢的化学位移在c,d附近,化学位移在8.08左右,这与文献中所报道的一致^[16]。图3b列出了3种预测的单体排列方式。在BDO上靠近酯基的两个CH₂(a₁, a₂, a₃, a₄)在化学位移为4.43,4.37,4.15,4.09处裂分为4个吸收峰,远离酯基的两个CH₂(b₁, b₂, b₃, b₄)在化学位移为1.97,1.87,1.80,1.69处裂分为4个吸收峰。此外,AA中靠近酯基和远离酯基的CH₂(e, f)氢原子的化学位移分别为2.33和1.66^[17-18]。

依照特征吸收峰所计算的共聚酯中各单体具体比例见表2。可以发现,随着DA的加入,由于其空间位阻的原因,高分子链中TPA的含量逐渐下降,AA的含量随之升高。综上所述,结合FTIR谱图分析,可以证明合成了所预测化学结构的PBAT和PBDAT共聚酯。

2.3 XRD谱图分析

图4为PBAT和PBDAT共聚酯的XRD图。由图4可知,PBAT与PBDAT有相同的特征衍射峰。其5个衍射峰处于15.8°,17.3°,20.3°,23.0°,24.7°的位置,分别对应(011),(010),(111),(100),(101)晶面,这与其他研究报道的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的

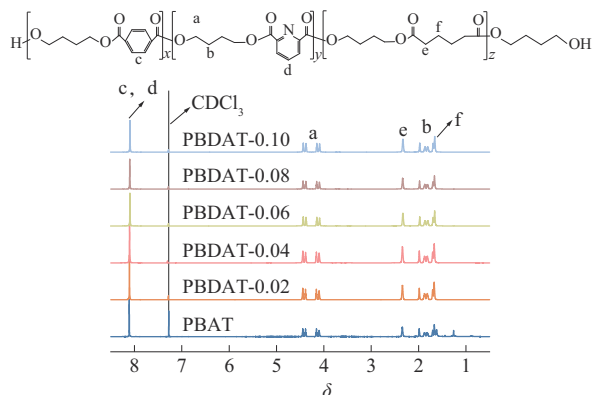
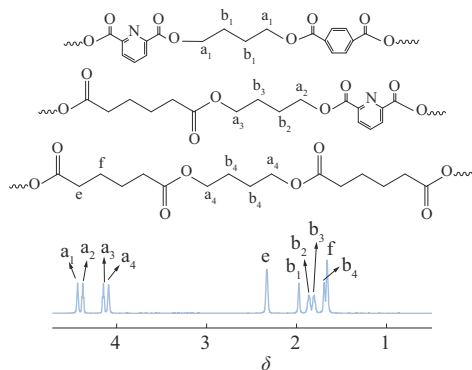
(a) ^1H NMR spectra of PBAT and PBDAT(b) Localized enlargement of ^1H NMR spectra图3 PBAT和PBDAT共聚酯的 ^1H NMR图Fig. 3 ^1H NMR spectra of PBAT and PBDAT copolyesters

表2 共聚酯中单体的具体物质的量之比

Tab. 2 Specific proportions of monomers in copolyesters

Samples	$n_{(-\text{OH})} : n_{(-\text{COOH})}$	$n_{(\text{TPA})} : n_{(\text{AA})}$
PBAT	1:1	5.10:4.90
PBDAT-0.02	1:1	5.10:4.90
PBDAT-0.04	1:1	5.08:4.92
PBDAT-0.06	1:1	4.95:5.05
PBDAT-0.08	1:1	4.98:5.02
PBDAT-0.10	1:1	4.98:5.02

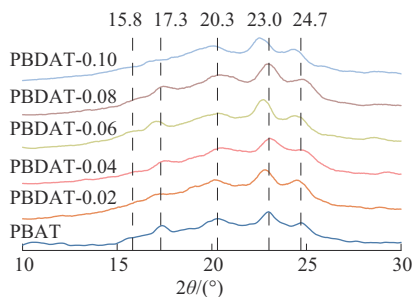


图4 PBAT和PBDAT共聚酯的XRD图

Fig. 4 XRD spectra of PBAT and PBDAT copolyesters

衍射峰位置基本一致^[19-21]。这说明共聚酯的结晶部分主要由PBT所构成,并且其晶型保持不变。

2.4 $[\eta]$ 和 M_η 分析

表3为经乌式黏度计测试计算得到的共聚酯样

品的 $[\eta]$ 及 M_η 数据。可以看出,随着DA物质的量的增加,PBDAT共聚酯的 M_η 呈现先上升后下降的非单调变化趋势。随着DA物质的量的增加,参加聚合反应的单体变多(二醇单体过量),使得聚合度增大,聚合物的链段逐渐增长,从而使PBDAT的分子量增大。而当DA物质的量进一步增大时,其刚性吡啶环阻碍了分子链运动,影响了聚合反应,从而使PBDAT的分子量下降^[9]。

表3 共聚酯的 $[\eta]$ 及 M_η Tab. 3 $[\eta]$ and M_η of copolyesters

Samples	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_\eta/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
PBAT	0.752	21 584
PBDAT-0.02	0.982	29 886
PBDAT-0.04	0.983	29 923
PBDAT-0.06	0.943	28 445
PBDAT-0.08	0.836	24 559
PBDAT-0.10	0.771	22 251

Notes: $[\eta]$ is intrinsic viscosity, M_η is viscosity-average molecular weight.

2.5 流变分析

聚合物熔体的流变特性通常通过储能模量(G')和损耗模量(G'')来表征。 G' 体现了聚合物熔体在弹性形变过程中聚合物所储存的能量。 G'' 反映了聚合物熔体在流动中所耗散的能量。如图5所示, G' 与 G'' 随着DA物质的量的增加而减小。这是因为DA的引入使PBDAT共聚酯的熔点降低(见2.6部分),故160℃的测试温度对PBDAT熔融温度($T_m = 128.56 \sim 137.29^\circ\text{C}$)的影响比PBAT共聚酯的($T_m = 142.89^\circ\text{C}$)更大。PBDAT共聚酯在160℃的流动性更好,因而 G' 降低;对于 G'' ,刚性环的引入阻碍了分子链运动,因此随着DA物质的量的增加, G'' 降低。与此同时, G' 与 G'' 在低频下影响比较大,高频下影响不明显。表明两者对剪切速率(ω)存在一定的依赖性^[12]。随着 ω 的增加,共聚酯的复数黏度(η^*)(图5c)逐渐减小,呈现出剪切变稀现象,这是一种典型的非牛顿流体行为,表现为黏度随剪切速率增加而下降^[22]。 η^* 的变化与 G' 类似,熔点的变化对其影响较大。

2.6 DSC分析

图6为PBAT和PBDAT共聚酯的DSC图,表4为PBAT和PBDAT共聚酯的热性能参数。由图6a和表4可见,DA的添加导致PBAT的 T_m 和结晶温度(T_c)呈现先降低后升高的趋势。加入少量DA后,吡啶环的不均匀性,打乱了分子链的有序排列,从而

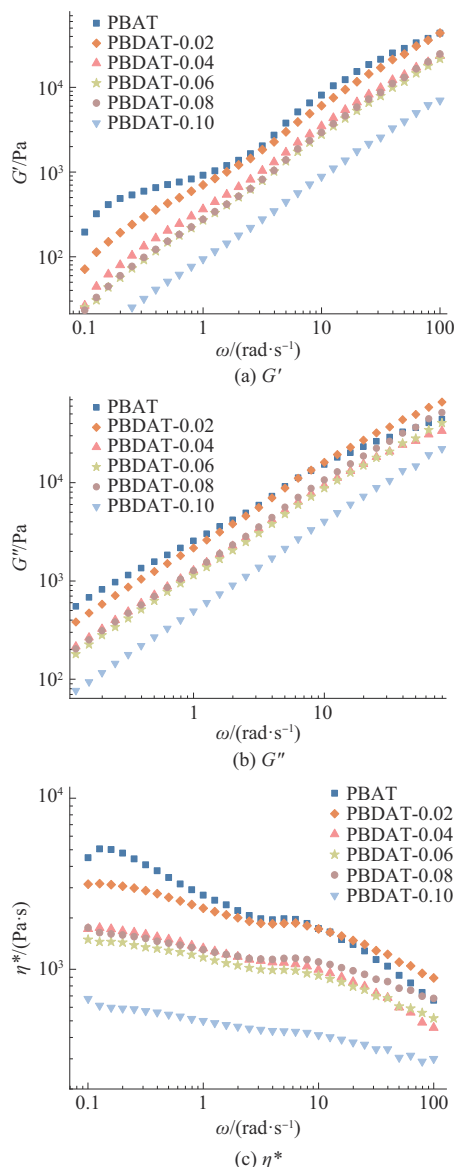


图5 PBAT和PBDAT共聚酯在160 °C时的流变行为

引起 T_g 下降。而DA物质的量分数继续提高,吡啶环在分子链中的比例增加,一定程度上改善了链段的规整性,共聚酯 T_g 随之升高。可以发现,PBDAT-0.06的 T_g , T_m 最低,这是因为其结晶度最低为13.8%,共聚酯的规整性破坏得最严重。在结晶的过程苯环所在的大分子链嵌入晶格中,多条链段协同完成结晶过程^[9]。在二次加热的测试中,图6b清晰地展示了共聚物的玻璃化转变平台与熔点特征峰。具体而言,玻璃化转变温度(T_g)集中在-30 °C附近,表现出相对的一致性,DA的加入对共聚酯的相容性影响不大。共聚酯分子链中刚性环的减少使分子运动能力提升,链段运动活化能降低,在更低温度下,链段可以发生运动。由表2可知,PBDAT-0.06

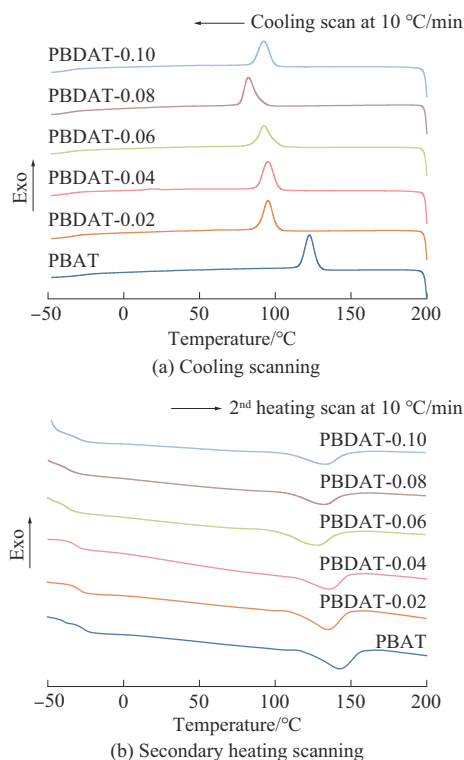


图6 PBAT和PBDAT共聚酯的DSC图

Fig. 6 DSC curves of spectra of PBAT and PBDAT copolyesters

表4 PBAT和PBDAT共聚酯的热性能参数

Tab. 4 Thermal transition properties of PBAT and PBDAT copolyesters

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$
PBAT	142.89	122.59	23.53	16.8	-30.78
PBDAT-0.02	134.77	95.20	21.40	15.3	-31.79
PBDAT-0.04	137.29	95.05	21.83	15.6	-33.69
PBDAT-0.06	128.56	92.22	19.37	13.8	-37.61
PBDAT-0.08	133.49	81.83	19.72	14.1	-33.69
PBDAT-0.10	134.33	92.45	22.13	15.8	-34.36

Notes: T_m is melting temperature; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; X_c is crystallinity; T_g is glass transition temperature.

分子链中TPA和AA物质的量之比为4.95:5.05,刚性环的比例最少,因而 T_g 最小。

2.7 TG分析

图7为PBAT和PBDAT共聚酯的TG和DTG曲线。如图7所示,当样品的温度处于300 °C以下时,共聚酯均处于稳定状态,不发生分解。共聚酯的主要分解温度在350~430 °C之间。表5为共聚酯的TG分析数据,PBDAT失重5%的分解温度($T_{d,5}$)、最大分解速率温度($T_{d,max}$)相比于PBAT都有显著提高,证明DA的加入提高了共聚酯的热稳定性。同时,芳香族吡啶环的引入提高了残炭率。DTG曲线为单峰,说明实验所得的共聚酯结构均一,热失重过

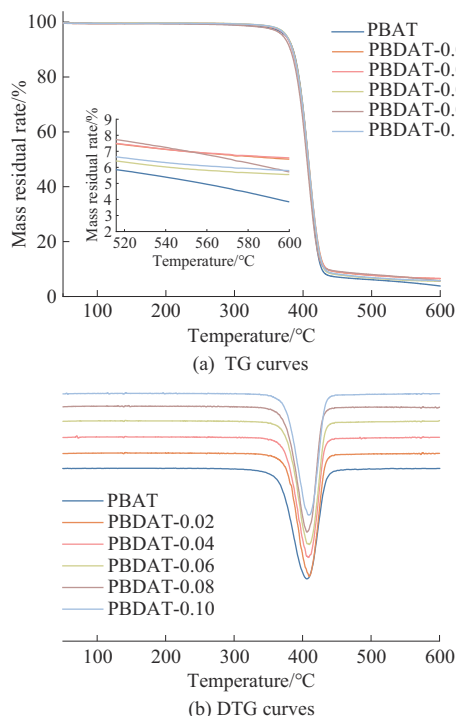


图7 PBAT和PBDAT共聚酯的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves decomposition of PBAT and PBDAT copolyesters

表5 PBAT和PBDAT共聚酯的特征热分解温度

Tab. 5 Characteristic decomposition temperatures of PBAT and PBDAT copolyesters

Samples	$T_{d,5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d,max}/^{\circ}\text{C}$	Residue at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
PBAT	370.56	407.12	3.85
PBDAT-0.02	375.84	409.62	6.51
PBDAT-0.04	374.83	409.52	6.59
PBDAT-0.06	376.18	409.24	5.56
PBDAT-0.08	374.76	408.82	5.72
PBDAT-0.10	375.58	410.04	5.78

Notes: $T_{d,5}$ is decomposition temperature of 5% of weight loss; $T_{d,max}$ is temperature of maximum decomposition rate.

程为无规断裂一步降解过程^[17]。

2.8 力学性能分析

图8为PBAT和PBDAT共聚酯的拉伸性能。由图8可见,所有共聚酯的应力-应变曲线均为“强而韧”型^[22]。PBAT的拉伸强度为14.03 MPa,断裂伸长率为920.34%,拉伸弹性模量为19.12 MPa。添加DA后,共聚酯不仅拉伸强度和拉伸弹性模量得到提升,其断裂伸长率也随之增加。主要的原因是DA作为类苯环衍生物,与FDCA类似,在提升力学性能方面比TPA更为显著^[14]。将DA引入使分子链的刚性得到了增强,限制了其的运动。但聚合物的力学性能会受到相对分子量、结晶度等^[24]因素的影响。此外,共聚酯的屈服强度增大,说明材料表现

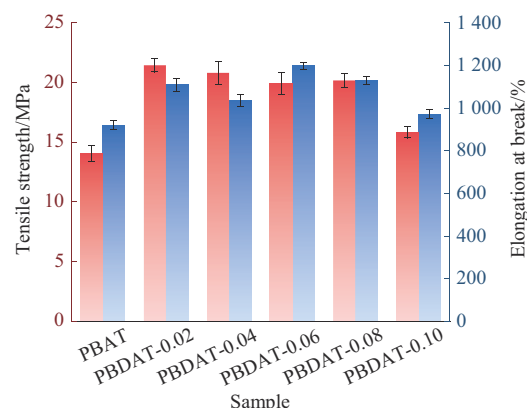


图8 PBAT和PBDAT共聚酯的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of PBAT and PBDAT copolyesters

出优异的弹性恢复特性。随着DA的加入,PBDAT的拉伸强度大都维持在20 MPa左右,断裂伸长率达到1 000%以上。其中PBDAT-0.02的拉伸强度最高,达到21.45 MPa,较PBAT提高了52.9%。PBDAT-0.06的断裂伸长率最高,达到1 198.89%,较PBAT提高了30.27%。

2.9 生物降解能力

在脂肪酶培养中研究了PBDT和PBDAT的降解性能,通过测量聚合物在7, 14, 21 d和28 d的质量损失率来评估其降解能力,结果如图9所示。共聚酯的降解首先出现在非晶部分,而DA的引入,改变了原本规整的分子结构,使共聚酯的结晶度发生变化^[14]。当无定形区域变大,降解酶更容易接触到酯键,使得有更多的酯键可以参与水解,因此PBDAT比PBAT有更快的降解速度。结合上述对共聚酯结晶度的描述,可以发现,PBDAT较PBAT结晶度降低,且结晶度越低,即无定形区域越大其质量损失越快。同时,28 d质量损失率能够被共聚酯降解后的表面形貌SEM图很好验证。

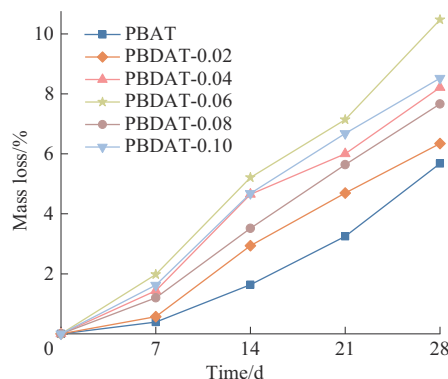


图9 PBAT和PBDAT共聚酯在酶解过程中的质量损失曲线

Fig. 9 Mass loss curves of PBAT and PBDAT copolyesters during the enzymatic digestion process

图10为PBAT与PBDAT共聚酯降解后的表面形貌SEM图。从图10可以看出,在28 d后共聚酯表面均出现不同程度的降解。其中,PBAT与PBDAT-0.08表面粗糙并出现孔洞;PBDAT-0.02与PBDAT-0.04表面出现大量开裂;PBDAT-0.06与PBDAT-0.10表面呈剥裂状粗糙形貌。在相同情况下裂纹数越多、开裂程度越大表明其降解效果越好。同时,当共聚酯表面裂纹扩大时会进一步加速水分子的进入,这会进一步加速降解速率^[14]。

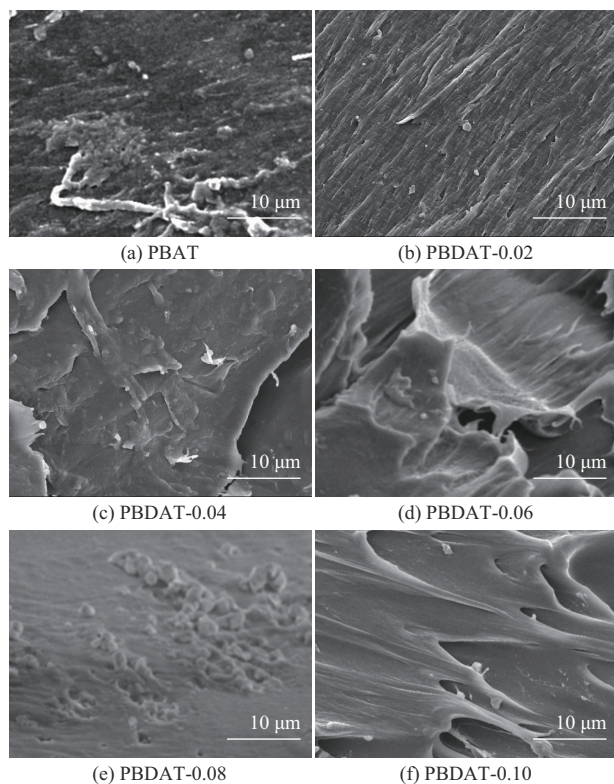


图10 PBAT和PBDAT共聚酯在酶降解后(28 d)的SEM照片
Fig. 10 SEM photos of PBAT and PBDAT copolyesters after (28 d) enzymatic degradation

3 结论

(1)采用一锅法,成功制备了DA改性PBAT的共聚酯PBDAT。FTIR和¹H NMR分析结果证明PBDAT共聚酯的成功制备。

(2)PBDAT共聚酯的结晶部分主要由TPA贡献,且共聚酯的晶型未发生改变。

(3)DA的加入使PBDAT共聚酯的 T_c 、 T_m 呈现先降低后升高的趋势,而对 T_g 无显著影响。由TG曲线可知,DA的加入使 $T_{d,5}$ 、 $T_{d,max}$ 和600℃残炭率升高,一定程度上提高了共聚酯的热稳定性。

(4)DA的加入使PBDAT的拉伸性能与断裂伸长率都提高。其中PBDAT-0.02的拉伸强度最高,达

到21.45 MPa,较PBAT提高了52.9%;PBDAT-0.06的断裂伸长率最高,达到1198.89%,较PBAT提高了30.27%。

(5)DA的引入使分子链中无定形区增大,使降解酶更容易接触到酯键,加快了PBDAT共聚酯的降解速率。

参考文献

- [1] 张丽平,谢同,高永平.生物可降解塑料行业发展现状、存在问题与建议[J].中国塑料,2025,39(4):75-83.
ZHANG Liping, XIE Tong, GAO Yongping. Development situation, problems and suggestions of biodegradable plastic industry[J]. China Plastics, 2025, 39(4):75-83.
- [2] 胡湘义,刘秋红,宾斌,等.一种保鲜包装袋及其制备方法与应用:CN119752137A[P]. 2025-04-04.
HU Xiangyi, LIU QiuHong, BIN Bin, et al. A fresh-keeping packaging bag and its preparation method and application:CN119752137A [P]. 2025-04-04.
- [3] 高一鸣.一种高强度可降解地膜及其制备方法:CN118930919A [P]. 2024-11-12.
GAO Yiming. High-strength degradable mulching film and preparation method thereof:CN118930919A[P]. 2024-11-12.
- [4] 余捷峰,张阳,石长江,等.可降解生物医用流延膜、制备方法及其应用:CN115304892A[P]. 2022-11-08.
YU Jiefeng, ZHANG Yang, SHI Changjiang, et al. Degradable bio-based medical cast film as well as preparation method and application thereof:CN115304892A[P]. 2022-11-08.
- [5] NIU D Y, XU P W, LI J X, et al. Drawing temperature-dependent mechanical properties of poly(glycolic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films[J]. Macromolecules, 2022, 55(23): 10 543-10 555.
- [6] FERNANDES M, SALVADOR A F, VICENTE A A. Biodegradation of PHB/PBAT films and isolation of novel PBAT biodegraders from soil microbiomes[J]. Chemosphere, 2024, 362. DOI:10.1016/j.chemosphere.2024.142696.
- [7] BOTTA L, TITONE V, TERESI R, et al. Biocomposite PBAT/lignin blown films with enhanced photo-stability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 217:161-170.
- [8] 何晓峰,聂光志,郭福强,等. PBAT增强改性的研究进展[J].塑料科技,2024,52(3):111-115.
HE Xiaofeng, NIE Guangzhi, GUO Fuqiang, et al. Research progress of PBAT enhancement modification[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(3):111-115.
- [9] 葛铁军,王美元,尚祖明,等. 1,4-环己烷二甲醇改性PBAT共聚酯的合成及性能[J].工程塑料应用,2024,52(1):44-50.
GE Tiejun, WANG Meiyuan, SHANG Zuming, et al. Synthesis and properties of 1,4-cyclohexanedimethanol modified PBAT copolyester[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1):44-50.

- [10] 葛铁军,张扬. 1,4-环己二甲酸性PBAT共聚酯的合成及性能[J]. 塑料, 2023, 52(3):161–165, 171.
GE Tijun, ZHANG Yang. Synthesis and properties of 1,4-cyclohexanedicarboxylic PBAT copolyesters[J]. *Plastics*, 2023, 52(3): 161–165, 171.
- [11] FEI Z X, SUN J R, CUI C, et al. Highly enhanced mechanical strength and toughness of biodegradable PBAT plastics through a biobased multiple hydrogen bonding strategy[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(15):7 043–7 051.
- [12] 李济晨. 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯支化及共聚改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
LI Jichen. Research on the branching and copolymerization modification of poly(terephthalic acid)-butylene adipate[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2024.
- [13] 冯豫. 高阻隔聚对苯二甲酸-癸二酸丁二醇酯的合成及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
FENG Yu. Synthesis and performance study of high barrier poly(terephthalic acid)-butylene succinate[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [14] 李贤勇. 生物降解塑料PBAT功能改性及其性能研究[D]. 四川: 四川轻化工大学, 2023.
LI Xianrong. Study on functional modification and properties of biodegradable plastic PBAT[D]. Sichuan: Sichuan University of Light and Chemical Engineering, 2023.
- [15] 孙然, 韩春英, 李彦丽, 等. 基于吡啶羧酸与己二酸体系的铽MOFs的合成及性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2016, 43(4):7–12.
SUN Ran, HAN Chunying, LI Yanli, et al. A metal-organic framework constructed with pyridine carboxylic and adipic acid: Synthesis, structures, and properties[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 43(4): 7–12.
- [16] GAO X X, LI J J, LI X X, et al. 2,6-pyridinedicarboxylic acid covalently bound polydopamine for enhanced tumor photothermal therapy in NIR-I and NIR-II[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(24):35 205–35 220.
- [17] 杨自由. 二元醇改性PBAT的合成与结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
YANG Ziyou. Synthesis and structural properties of diol-modified PBAT[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [18] 李枝茂. 三羟基单体对聚对苯二甲酸-癸二酸丁二醇酯性能的影响[D]. 太原: 中北大学, 2022.
LI Zhimao. Effect of trihydroxy monomers on the properties of poly(terephthalic acid)-butylene glycol sebacate[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [19] FENG Y, LI Y C, ALMALKI A S A, et al. Synthesis and characterization of poly(butanediol sebacate-butanediol) terephthalate (PBSeT) reinforced by hydrogen bond containing amide group, with good mechanical properties and improved water vapor barrier[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3): 2 051–2 065.
- [20] LAI L, WANG S L, LI J X, et al. Stiffening, strengthening, and toughening of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with a low nano-inclusion usage[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247:116687. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116687.
- [21] HEIDARZADEH N, RAFIZADEH M, TAROMI F A, et al. Biodegradability and biocompatibility of copoly(butylene sebacate-co-terephthalate)s[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135:18–30.
- [22] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
JIN Riguang, HUA Youqing. (high) polymer physics[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [23] 李英. PBT低熔点共聚酯的制备与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
LI Ying. Crystallization of biodegradable and biobased polyesters: Polymorphism, cocrystallization, and structure property relationship[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018.
- [24] ZHENG Y, PAN P J. Crystallization of biodegradable and biobased polyesters: Polymorphism, cocrystallization, and structure-property relationship[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101291.