

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.022

不同环氧当量扩链剂对PBAT结晶和耐热性能的影响

林福华, 荀慧霞, 段雨童, 张秀芝

(山西工程科技职业大学交通工程学院, 山西晋中 030600)

摘要: 为解决聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)结晶速率慢、热稳定性不足的问题,以4种市售不同环氧当量的环氧扩链剂(CE)为改性剂,在质量分数1%的添加量下通过双螺杆挤出制备改性PBAT,采用傅里叶变换红外光谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热法、偏光显微镜、热重分析等手段系统探究不同环氧当量对PBAT分子量、结晶行为、晶体形貌及热稳定性的影响。结果表明,随CE环氧当量降低,PBAT端基与环氧基团的亲核开环反应位点增多,改性PBAT重均分子量从71 320 g/mol增至83 210 g/mol,且未出现过度交联或降解;同时,改性PBAT初始分解温度($T_{5\%}$)与降解活化能(E_d)均高于纯PBAT,其中环氧当量664 g/mol的CE-1改性体系热稳定性最优($T_{5\%}=365\text{ }^\circ\text{C}$, $E_d=302.3\text{ kJ/mol}$)。此外,CE可作为异相成核剂,使PBAT结晶温度提高11.6 $^\circ\text{C}$,但链段运动受限导致结晶度降低。偏光显微镜观察显示,低环氧当量CE能消除PBAT熔体中气泡状挥发物,改善晶体尺寸不均性。

关键词: 环氧扩链剂;环氧当量;PBAT;结晶行为;耐热性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0180-09

Effects of chain extenders with different epoxy equivalents on crystallization and thermal resistance properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)

LIN Fuhua, XUN Huixia, DUAN Yutong, ZHANG Xiuzhi

(College of Traffic Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: To address the issues of slow crystallization rate and insufficient thermal stability of poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), four commercially available epoxy chain extenders (CEs) with different epoxy equivalent weights were used as modifiers to melt-modify PBAT via twin-screw extrusion with an addition amount of 1 wt%. The effects of different epoxy equivalent weights on the molecular weight, crystallization behavior, crystal morphology and thermal stability of PBAT were systematically investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, differential scanning calorimetry, polarizing microscope (POM) and thermogravimetric analysis. The results showed that with the decrease of the epoxy equivalent weight of CEs, the number of nucleophilic ring-opening reaction sites between PBAT end groups and epoxy groups increased, and the weight-average molecular weight of modified PBAT increased from 71320 g/mol to 83210 g/mol without excessive cross-linking or degradation. Meanwhile, the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) and degradation activation energy (E_d) of modified PBAT were higher than those of pure PBAT. Among them, the CE-1 modified system with an epoxy equivalent weight of 664 g/mol exhibited the optimal thermal stability ($T_{5\%}=365\text{ }^\circ\text{C}$, $E_d=302.3\text{ kJ/mol}$). In addition, CEs could act as heterogeneous nucleating agents, increasing the crystallization temperature of PBAT by 11.6 $^\circ\text{C}$, but the restricted segmental motion led to a decrease in crystallinity. POM observations revealed that CEs with low epoxy equivalent weights could eliminate bubble-like volatiles in the PBAT melt and improve the inhomogeneity of crystal size.

Keywords: epoxy chain extender; epoxy equivalent; PBAT; crystallization behavior; thermal resistance property

基金项目: 山西省专利转化专项计划项目(20250035)

通信作者: 林福华,工学博士,高级工程师,研究方向为聚合物功能化改性

收稿日期: 2025-12-10

引用格式: 林福华,荀慧霞,段雨童,等.不同环氧当量扩链剂对PBAT结晶和耐热性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(3):180-188.

LIN Fuhua, XUN Huixia, DUAN Yutong, et al. Effects of chain extenders with different epoxy equivalents on crystallization and thermal resistance properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 180-188.

在“双碳”战略与白色污染日趋严峻的双重驱动下,生物可降解聚酯材料成为替代传统石油基塑料的核心方向之一,其中聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)因兼具优异的柔韧性、延展性等特点,在包装^[1-2]、农业地膜^[3]、发泡制品^[4-5]等领域展现出广阔应用前景。然而,PBAT分子结构存在显著的缺陷,PBAT热氧老化的过程是以前其活性的端基位点为起点,逐步向主链酯基扩散的定向降解,端基的存在放大了酯基断裂的效率,生成的小分子挥发物又进一步影响稳定性,同时其结晶速率较慢、热性能差,难以满足不同场景的使用需求,极大限制了其推广应用^[6]。

扩链剂作为一种重要的聚合物助剂,通过与聚合物分子链的端基发生亲核开环加成反应、亲核加成反应、酯化缩聚反应、亲核加成-脱水反应,从而有效提高分子量、引入支化或形成交联结构,从而显著改变聚合物的流变学、热学和力学性能^[7];同时其分子结构可能充当异相成核位点,协同改善材料的结晶行为与热稳定性。按化学结构差异,扩链剂可分为胺类、醇类、环氧类及噁唑啉基等。其中,胺类与醇类扩链剂反应活性高,但易受水汽干扰,且改性产物耐候性较差^[8];噁唑啉基扩链剂相容性优异,但合成成本高,工业化应用受限^[9]。其中,胺类扩链剂的自聚风险较高。相较而言,环氧类扩链剂反应活性强,成本可控,且市售牌号较多,这些优势使其成为PBAT改性的主流选择。Li等^[10]发现,环氧扩链剂的添加可使PBAT的结晶温度(T_c)提升,并有效构建高度动态的交联网络,显著改善泡孔稳定性和密度,还同步提高其力学性能与热稳定性。Cui等^[11]也利用了环氧基扩链剂提高PBAT的熔体强度和黏弹性,从而改善其加工性能,这在吹塑薄膜等应用中至关重要。Song等^[12]的研究发现将扩链剂添加至PBAT时,环氧基团与PBAT的分子链发生交联反应,且随着环氧当量的降低,交联作用增强,而交联反应程度越高,PBAT分子链段运动受限程度也越高,分子链更难有效迁移和重新排列^[13]。但值得注意的是,当前研究多聚焦于单一环氧扩链剂的用量优化或催化扩链机制,对扩链剂核心结构参数——环氧当量的影响规律尚未形成系统认知。

环氧当量作为表征单位质量扩链剂中环氧基团含量的关键指标,直接决定其与PBAT的反应活性及交联效率。低环氧当量意味着更高的环氧基

团浓度,理论上可提供更多反应位点,促进分子链缠结与交联网络构建;而高环氧当量扩链剂则因反应位点稀疏,可能呈现不同的改性效应。然而,关于环氧当量与PBAT的结晶参数、热性能指标的相关性,仍缺乏深入系统的研究,这极大制约了扩链剂的精准选型与PBAT性能的定向调控。

基于此,本研究以市售含不同环氧当量的扩链剂(CE)为改性剂,在固定添加量(质量分数1%)下对PBAT进行熔融改性。通过系统表征改性后PBAT的分子量、结晶行为及热性能的变化,重点探究环氧当量梯度变化对上述性能的调控规律。研究结果旨在为PBAT扩链改性中扩链剂的科学选型提供理论依据,进而推动高性能可降解PBAT材料的研发与工业化应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT: T801, 熔体流动速率 2.5~4.5 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 新疆蓝山屯河化工股份有限公司;

环氧扩链剂: CE-1、CE-2、CE-3、CE-4(均含单个环氧基团), 市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSH-25, 南京创博机械设备有限公司;

注塑机: MA 1200/370, 宁波海天塑机集团有限公司;

凝胶色谱仪: Agilent HPLC 1260, 安捷伦科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS10, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 1, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

偏光显微镜(POM): 2700 P, 徕卡显微系统(上海)贸易有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA 1, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 PBAT复合材料的制备

将质量分数1.0%的环氧扩链剂加入到80 °C干燥后的PBAT基体中,充分混合均匀,利用双螺杆挤出机(长径比20)熔融、挤出、注塑成标准测试样条,挤出机各分区温度分别设置为120、165、165和170 °C,螺杆速度设置为40 r/min,将分别添加CE-1、CE-2、CE-3、CE-4的样品依次记为PBAT-1、

PBAT-2、PBAT-3、PBAT-4 复合材料,未添加扩链剂样品记为PBAT。

1.4 性能测试与结构表征

(1)FTIR 表征:取干燥后的薄PBAT样品,采用衰减全反射(ATR)模式测试。扫描范围 $4\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描32次。CE的测试则采用溴化钾制样、透射模式测试。

(2)分子量(GPC)测试:扩链剂和PBAT的分子量测试标准品均使用窄分布聚苯乙烯,并记录样品的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)及分散指数(D , M_w/M_n),每个样品平行测试3次取平均值。不同的是,扩链剂的分子量测试溶剂和流动相选用四氢呋喃;PBAT样品则选用二氯甲烷。

(3)扩链剂的环氧当量(EE)测试:称取 $0.2\sim 0.5\text{ g}$ 环氧扩链剂样品,置于锥形瓶中,依据GB/T 4612-2008加入相应试剂,密封摇匀后静置30 min。加入3滴结晶紫指示剂,用 0.1 mol/L 高氯酸标准溶液滴定至溶液由紫色变为绿色,记录消耗体积,同时做空白实验,平行测试3次。根据标准中的公式计算环氧当量。

(4)DSC 测试:称取 $5\sim 10\text{ mg}$ PBAT样品,置于铝制坩埚中,压实密封,空白坩埚为参比。程序设置:从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ (速率 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),恒温5 min消除热历史;再降温至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ (速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),记录结晶曲线;二次升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ (速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),记录熔融曲线。从曲线中读取结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m),按式(1)计算结晶度(X_c):

$$X_c = (\Delta H_c / \Delta H_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_c 为样品熔融焓,单位 J/g ; ΔH_0 为PBAT完全结晶的标准焓变,取值 114 J/g 。

(5)POM 测试:将PBAT样品热压成厚度约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜,置于载玻片上用于原位观察。测试条件:升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$,恒温5 min,使样品完全熔融,随后降温至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 等温结晶,通过显微镜观察晶体生长过程。

(6)TG 分析:称取 $5\sim 10\text{ mg}$ PBAT样品,置于氧化铝坩埚中,在氮气氛围(流速 $20\text{ mL}/\text{min}$)下测试。从室温升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),记录样品质量随温度的变化曲线。从曲线中读取起始分解温度($T_{5\%}$,质量损失5%时温度)、最大分解速率温度(T_p)及 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时残留质量。并根据Kissinger方程,式(2),计算降解活化能。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_d} - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为不同升温速率下的最大热降解温度; R 为气体常数, $8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; E_d 为热降解反应活化能; A 为指前因子。

2 结果与讨论

2.1 不同CE的结构分析

2.1.1 CE的FTIR分析

采用FTIR仪对4种市售环氧扩链剂的分子结构进行表征,结果如图1所示。由图可知,4种扩链剂在 $3\ 100\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 区间均呈现明显的宽吸收峰,该区间属于饱和C—H和苯环上 sp^2 杂化C—H伸缩振动的重叠区域,表明4种CE分子中均含有饱和烷基与芳香环结构。所有CE在 $1\ 715\text{ cm}^{-1}$ 处均出现强吸收峰,此为羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征伸缩振动峰; $1\ 450$ 、 $1\ 500$ 、 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰分别对应苯环的弯曲振动与骨架伸缩振动,进一步验证了芳香环结构的存在;尤为关键的是,4种CE在 908 cm^{-1} 处均检测到环氧官能团的不对称伸缩振动峰^[4],该结构单元为CE分子提供了与PBAT端基发生亲核开环反应的三元环氧活性位点。由此可知,4种市售CE分子结构的核心单元基本一致。有趣的是,对比 908 cm^{-1} 处环氧特征峰的峰高发现,从CE-1至CE-4,该特征峰的峰高呈逐步递增趋势。根据朗伯-比尔定律,特征峰峰高与官能团浓度正相关,由此可定性推断4种CE中环氧官能团的相对含量依次增大。

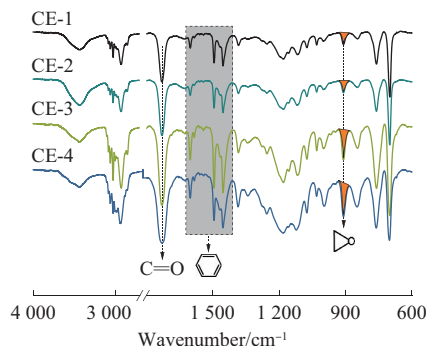


图1 不同环氧扩链剂的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different epoxy chain extenders

2.1.2 CE的分子量及环氧当量

本部分通过GPC和化学滴定法分别定量4种CE分子量和环氧当量,校正得到的 M_n 、 M_w 和 D 以及环氧当量的数据均见图2。由图可知,4种CE的分子量与环氧当量均不相同,但是 M_w 随环氧当量的减小

而减小。4种CE样品中,CE-1的环氧当量最大,为664 g/mol,而CE-4的环氧当量最小,为338 g/mol,该数据说明,当质量相同时,从CE-1到CE-4的环氧官能团数量逐渐变多,此结果与图1中 908 cm^{-1} 特征峰的峰高逐渐变大相吻合。综上可推断,4种CE的分子主链结构相似,仅因环氧基团、饱和烃基及芳香环等核心结构单元的相对比例不同,导致其分子量与环氧当量呈现规律性变化。

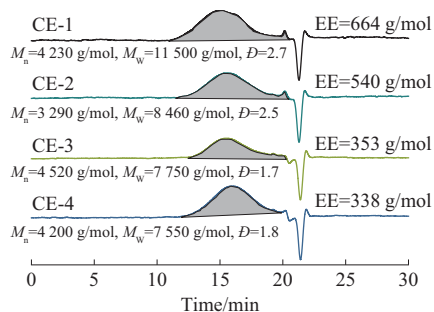


图2 不同环氧扩链剂的GPC谱图

Fig. 2 GPC spectra of different epoxy chain extenders

2.2 CE在PBAT中的扩链机理

CE的环氧基团易与PBAT的端羟基和端羧基发生开环反应从而达到扩链PBAT的目的^[15]。然而当CE的环氧基团过量时,PBAT将发生交联反应,导致形成三维聚合物网络,甚至凝胶化^[16]。

PBAT复合材料的分子量数据见表1,对比该数据可看出,环氧当量对PBAT分子量的调控呈现明确规律。以纯PBAT为基准,在质量分数1%添加量下,随着环氧当量从664 g/mol降至338 g/mol(环氧基团浓度提升约2倍),改性后PBAT的 M_w 从71 320 g/mol增至83 210 g/mol,分子量提升率从7.1%增至16.7%。这一规律的本质是低环氧当量CE含更高浓度的可反应环氧基团,与PBAT端基,羧基($-\text{COOH}$)或羟基($-\text{OH}$)的碰撞概率更高,能更充分地实现分子链的延长^[17];但当环氧当量低于400 g/mol时,分子量提升率增幅明显放缓,这可能是因为CE

表1 添加不同环氧扩链剂的PBAT的分子量

Tab. 1 Molecular weight of the PBAT with the addition of different epoxy chain extenders

Samples	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	D
PBAT	33 960	71 320	2.1
PBAT-1	40 210	76 400	1.9
PBAT-2	45 550	81 540	1.8
PBAT-3	45 910	83 090	1.8
PBAT-4	43 790	83 210	1.9

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; D is polydispersity index.

本身分子链较大,存在一定的空间位阻,另一方面,更高的环氧基团含量导致PBAT略有凝胶化,因此PBAT-4的 D 略增大至1.9。

为进一步确认CE的添加对PBAT主链结构的影响,采用FTIR对PBAT复合材料进行测试,如图3显示,所有样品在 $4\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的区域内峰型及峰强度均呈现高度一致性。在PBAT的羧基特征峰 $1\ 712\text{ cm}^{-1}$ 处^[18]未出现明显增减,峰位亦无显著位移, 908 cm^{-1} 处未观察到环氧基团特征峰响应,这可能是因为扩链反应以微量化学反应为主,浓度变化低于FTIR检测阈值,因此不足以引起特征峰强度变化。而所测试范围内未出现新的特征吸收峰,主链结构保持完整。

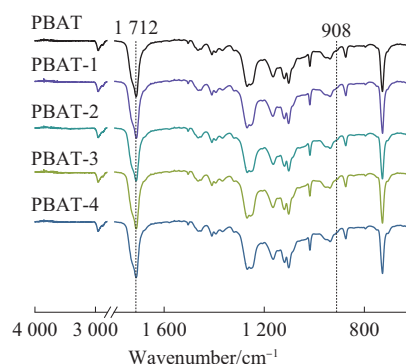


图3 添加不同环氧扩链剂的PBAT的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the PBAT with the addition of different epoxy chain extenders

综上可以推断环氧型CE与PBAT的扩链反应与其环氧官能团含量存在相关性,即当CE上环氧官能团数目较少时,PBAT分子链(或加工过程产生的低分子量分子链)末端 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$ 作为亲核试剂,攻击扩链剂分子中环氧官能团的缺电子碳原子,导致三元环氧环开环,生成含 $-\text{OH}$ 的中间产物,扩链过程以分子链增长为主,实现“端基-环氧-端基”的链式延长,这与Song等^[12]报道的“环氧扩链剂与聚酯端基开环-酯化扩链机制”一致;随着CE分子链上环氧官能团数目的增多,其对PBAT扩链反应的影响发生了些微的变化,更多的环氧官能团会增大CE分子链的空间位阻,与多条PBAT分子链发生亲核开环反应时,易形成缠结结构,也可能因多位点反应进一步引发轻度交联,使体系从线性扩链向“链延长-交联”协同作用转变。这一规律与GPC数据中改性PBAT时分子量随环氧当量降低,提升率增幅放缓、分散指数略有变化的结果相印证。

2.3 不同CE对PBAT结晶能力的影响

采用DSC讨论不同环氧当量CE对PBAT结晶与熔融行为的影响,结晶曲线、熔融曲线如图4所示,具体参数列于表2。

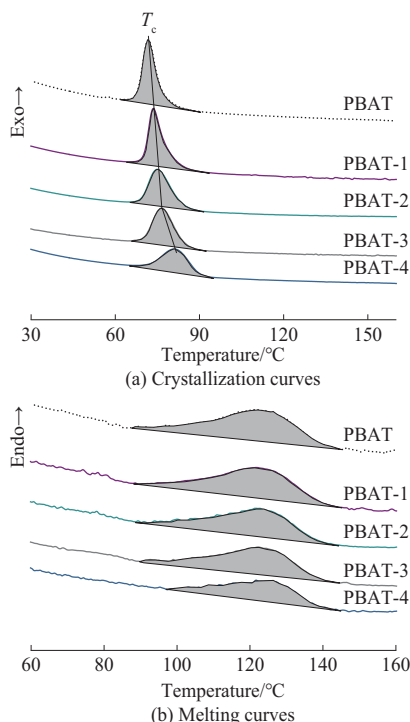


图4 添加不同环氧扩链剂的PBAT的结晶及熔融行为

Fig. 4 Crystallization and melting behavior of PBAT with the addition of different epoxy chain extenders

表2 添加不同环氧扩链剂的PBAT的结晶行为参数

Tab. 2 Crystallization behavior parameters of the PBAT with the addition of different epoxy chain extenders

Samples	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBAT	71.7	121.3	50.4	34.4	30.2
PBAT-1	73.5	121.7	50.2	31.1	27.3
PBAT-2	75.0	121.5	43.8	27.1	23.8
PBAT-3	76.3	122.0	44.9	29.1	25.5
PBAT-4	83.3	122.3	38.1	21.3	18.7

Notes: T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is crystallinity.

研究表明,CE的引入显著影响了PBAT的 T_c 和 X_c ,且其影响呈现明确的环氧当量依赖性。随扩链剂环氧当量的降低,PBAT的 T_c 呈单调升高趋势。其中,纯PBAT的结晶温度为71.7 $^\circ\text{C}$,而添加环氧当量最小的CE-4后,PBAT-4的 T_c 显著提升至83.3 $^\circ\text{C}$,升温幅度达11.6 $^\circ\text{C}$ 。这表明CE对PBAT的扩链过程增加了异相成核位点,推动结晶过程在更高的温度下启动,与环氧类改性剂在聚酯体系中诱导异相成核的报道结论一致^[1]。

值得注意的是,尽管结晶温度随环氧当量降低而升高,PBAT的 X_c 却呈现波动下降趋势。纯PBAT的结晶度为30.2%,添加CE-4后降至18.7%,降幅超38%。这表明CE对PBAT结晶行为的调控存在“成核促进”与“链段运动受限”的双重效应。一方面,CE提供的异相成核点增加成核密度,提升结晶温度^[12];另一方面,CE与PBAT分子链端基反应形成的支化结构增大分子链间的空间位阻,削弱链段规整排列与折叠能力,导致晶体生长受阻,最终表现为结晶度随环氧当量降低而下降^[19]。

从熔融行为来看,CE的添加对PBAT T_m 的影响甚微。纯PBAT的 T_m 为121.3 $^\circ\text{C}$,而改性后的PBAT的 T_m 仅在121.5~122.3 $^\circ\text{C}$ 范围内小幅波动,变化幅度不足1 $^\circ\text{C}$ 。这一结果表明,CE引发的反应(如分子链延长、轻度支化)并未显著改变已存在晶体区域的化学键性质或晶体内部的堆积方式,因此对晶体熔融峰值温度的影响有限,未改变PBAT晶体本身的固有熔融特性^[20]。

2.4 不同CE对PBAT晶体形貌的影响

使用POM观察不同CE对PBAT晶体形貌的影响,130 $^\circ\text{C}$ 等温结晶50 min后的晶体形貌如图5所示。纯PBAT结晶完成后呈现显著的晶体尺寸异质性,大尺寸晶体颗粒密集穿插于小尺寸晶体基质

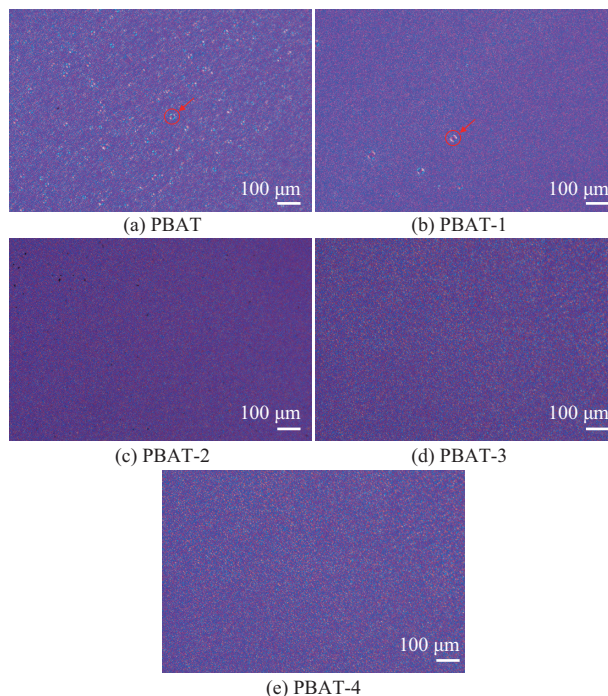


图5 添加不同环氧扩链剂的PBAT等温结晶50 min后的POM图
Fig. 5 POM images of the PBAT with different epoxy chain extenders after 50 min isothermal crystallization

中,形成“大小混杂”的结晶形貌。不同CE改性体系的结晶形态与纯PBAT差异较大,添加CE-1的PBAT-1体系中仍残留少量大尺寸晶体,而CE-2、CE-3、CE-4改性体系均未出现晶体尺寸不均的现象,且晶体细化显著,由此可知,低环氧当量的CE有效调控PBAT获得更细且均一的球晶。

为揭示纯PBAT晶体尺寸差异的形成机制,通过POM追踪了纯PBAT及PBAT-4在180 °C下消除热历史2 min后及130 °C等温培养20 min后的形貌变化,结果如图6所示。纯PBAT在热历史消除阶段,视野内出现大量气泡状物质;当温度降至130 °C时,气泡状物质消失,其原有位置同步生成与气泡尺寸匹配的大颗粒晶体。移除滤色片后该现象更为清晰,且气泡所在区域的结晶开始时间显著早于小尺

寸晶体的形成时间。而PBAT-4在热历史消除阶段,视野内未观测到气泡状物质,且结晶速率明显快于纯PBAT,该结果与DSC结论相一致。CE与PBAT的扩链机理在于CE的环氧官能团与PBAT分子链末端的—COOH/—OH基团发生亲核开环反应,形成链增长或轻度交联结构,由此可以推测,纯PBAT在热历史消除阶段出现的气泡状物质可能来源于其加热过程的轻微降解而产生的小分子挥发物,或是其原始分子结构中含有的短链组分受热挥发后聚集而成。在聚合物结晶过程中,这类气泡状物质可作为异质缺陷发挥成核剂作用,通过提供额外的成核位点降低结晶活化能,促使该区域优先成核并生长为大尺寸晶体,这与聚合物体系中杂质诱导异相成核的普遍规律一致。

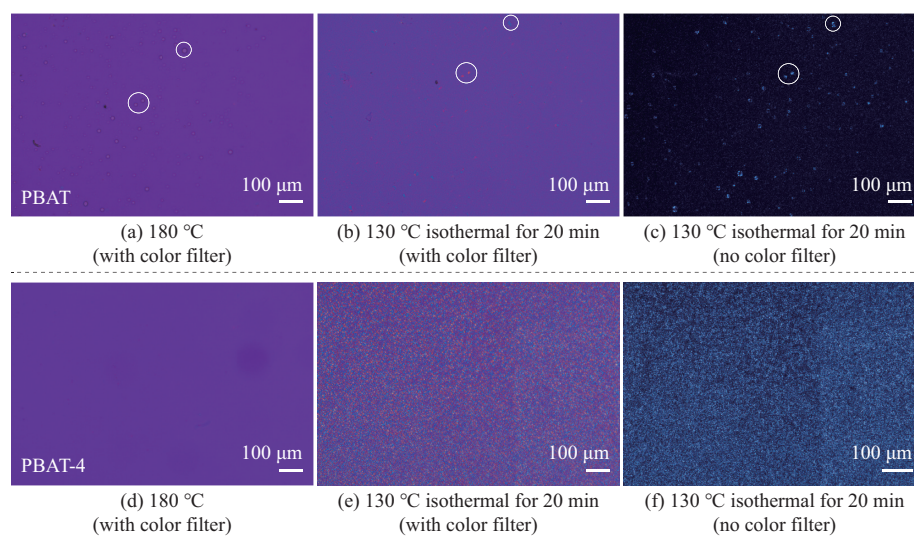


图6 PBAT和PBAT-4在不同温度下的POM图

Fig. 6 POM images of the PBAT and PBAT-4

2.5 不同CE对PBAT耐热能力的影响

添加不同环氧当量的CE对PBAT的热分解行为及其降解动力学参数($T_{5\%}$ 、 T_p 和降解活化能)产生了影响,图7为添加不同环氧扩链剂的PBAT的热重及一阶导数曲线,相关参数见表3。

在相同升温速率条件下,以升温速率 $\beta=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例,纯PBAT的 $T_{5\%}$ 为360 °C, T_p 为405 °C,添加CE后,PBAT体系的 $T_{5\%}$ 和 T_p 均较纯PBAT普遍有所提高,这表明CE的引入可有效延缓PBAT的热降解启动进程,增强其在受热环境下的热稳定性。从热重分析数据进一步可知,纯PBAT与CE改性PBAT在600 °C时的残炭量差异很小(差值 $\leq 1.5\%$),说明引入CE后并不能促进PBAT成炭的作用,其对热稳定性的提升机制主要聚焦于延缓降解反应启

动,而非通过构建炭层发挥阻隔作用,这与环氧类CE通过增强分子链缠结抑制热降解的作用规律一致^[21]。然而,不同CE对 $T_{5\%}$ 和 T_p 的提升效果存在差异。环氧当量最大的CE-1表现出最显著的提升效果,而其他CE对 $T_{5\%}$ 和 T_p 的提升相对较小,甚至接近纯PBAT的水平。这表明环氧当量并非越小越能有效提高 $T_{5\%}$ 和 T_p 。

根据Kissinger法的方程,以 $\ln(\varphi/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图并利用最小二乘法拟合得图8,根据获得的斜率和截距来计算热降解反应活化能 E_d ,其数据见表4。

对于 E_d 来说,纯PBAT的降解活化能为236.1 kJ/mol。所有添加了CE的PBAT样品,其降解活化

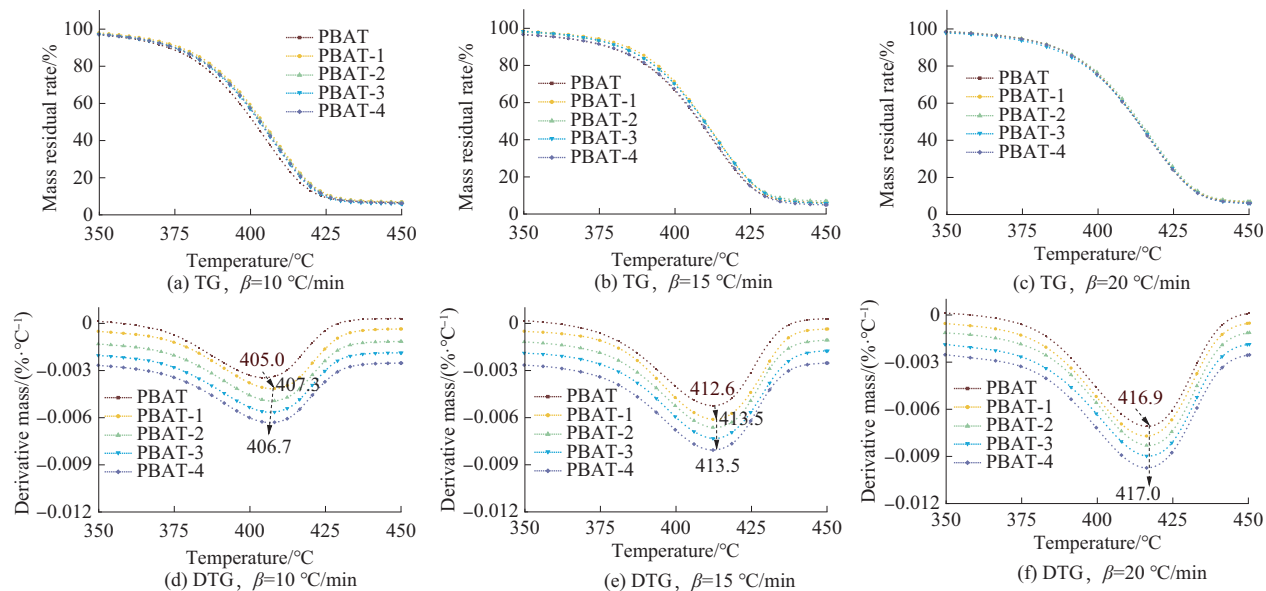


图7 添加不同环氧扩链剂的PBAT的TG及DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of the PBAT incorporating different epoxy chain extenders

表3 添加不同环氧扩链剂的PBAT的热分解数据

Tab. 3 Thermal decomposition data of the PBAT with different epoxy chain extenders

Samples	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	Residue at 600 °C/%
PBAT	10	360.0	405.0	2.31	4.47
	15	361.5	412.6	2.30	3.80
	20	373.5	416.9	2.30	4.54
PBAT-1	10	365.0	407.3	2.32	4.79
	15	372.4	413.5	2.34	4.30
	20	374.1	416.4	2.25	4.74
PBAT-2	10	362.3	407.2	2.32	4.64
	15	369.1	413.5	2.28	4.84
	20	373.9	417.1	2.29	4.84
PBAT-3	10	361.8	406.9	2.32	3.55
	15	369.6	413.5	2.33	3.74
	20	370.0	417.1	2.28	3.62
PBAT-4	10	361.9	406.7	2.29	4.10
	15	362.5	413.5	2.28	2.63
	20	373.3	417.0	2.29	4.06

Notes: β is heating rate; $T_{5\%}$ is temperature at 5% weight loss of the sample; T_p is peak decomposition temperature; R_{max} is the maximum weight loss rate.

能均高于纯PBAT,这说明CE的引入提高了PBAT热分解所需的能量,从而增强了其热稳定性。CE-1使PBAT的 E_d 显著提高至302.3 kJ/mol,是所有样品中最高。随着环氧当量的降低, E_d 呈现出先升高后降低的趋势。CE-4对应的降解活化能为269.4 kJ/mol,低于PBAT-1、PBAT-2、PBAT-3。该结果表明过多的环氧官能团可能导致过度交联或形成热不稳定的结构,反而不利于 E_d 的进一步提升。

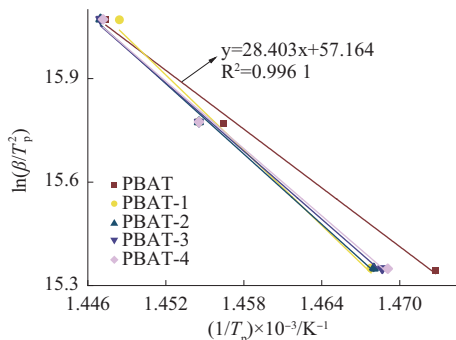


图8 Kissinger法得到的PBAT复合材料的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线
Fig. 8 Relationship curves of $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ of PBAT composites by Kissinger method

表4 添加不同环氧扩链剂的PBAT的降解动力学数据

Tab. 4 Degradation kinetics data of the PBAT incorporating different epoxy chain extenders

Samples	$E_d/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A_k/min^{-1}	R^2
PBAT	236.1	7.729 57E+28	0.996 1
PBAT-1	302.3	9.896 07E+28	0.988 5
PBAT-2	282.7	9.254 36E+28	0.996 4
PBAT-3	273.9	9.086 18E+28	0.999 8
PBAT-4	269.4	9.038 29E+28	0.988 8

Notes: E_d is the degradation activation energy; A_k is the frequency factor; R^2 is the related coefficient.

综上,不同环氧当量的CE对PBAT的热分解行为具有复杂的影响。适量的CE能够有效提高PBAT的初始分解温度、最大分解速率温度和降解活化能,从而增强其热稳定性。然而,过高含量的环氧官能团可能导致热稳定性下降,因此在实际应用中需选用不同环氧当量的CE以实现目标性能。

3 结论

(1) 4种CE分子均含饱和烃基、芳香环、羰基及环氧官能团且环氧当量决定其扩链效果。随着环氧当量降低,单位质量CE的环氧基团密度升高,与PBAT端基的反应位点增多,扩链模式由线性链增长向“链增长与链缠结(轻度交联)并存”的混合扩链模式转变,改性PBAT的重均分子量随之规律性变化;且扩链反应过程未引发PBAT主链降解或过度交联等副反应。

(2) CE的引入对PBAT结晶行为具有双向调控作用,一方面,CE分子可作为异相成核位点,随环氧当量降低,成核位点增多,PBAT的结晶温度从71.7 °C提升至83.3 °C,结晶速率显著加快,同时消除纯PBAT熔体中的气泡缺陷,使晶体尺寸分布更均匀;另一方面,低环氧当量的CE引发的链缠结与轻度交联增大分子链空间位阻,限制链段规整排列,导致PBAT结晶度从30.2%降至18.7%。此外,CE对PBAT的熔融温度无显著影响,未改变其晶体固有熔融特性。

(3)扩链改性可有效提升PBAT的热稳定性,且提升效果与CE环氧当量相关。环氧当量最大时改性体系的热稳定性优化效果最显著,随环氧当量降低,热稳定性提升效果呈缓慢下降趋势,推测因高环氧官能团密度易引发局部轻度交联,形成热稳定性略低的局部结构。所有改性体系在600 °C时的残炭量与纯PBAT差异极小,表明CE通过延缓降解反应启动实现热稳定性提升,而非改变降解路径。

(4)综合上述研究结果,可通过添加不同环氧当量的扩链剂实现对PBAT的定向改性,以此兼顾材料结晶均匀性与力学性能的平衡;其中高环氧当量CE适用于制备对热稳定性有较高要求的PBAT制品,环氧当量适中的CE则更适配对成型效率、制品外观有优先需求的应用场景。

参考文献

- [1] MAO H I, LIU S H, CHU J C, et al. Influence of magnesium and calcium sulfate whisker on crystallization characteristics of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and Poly(butylene succinate) [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2025, 44(21/22):2 254-2 266.
- [2] JIN A Y, PÉREZ G, DEL VALLE L J, et al. Influence of nucleating agents on the crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P3HBHHx) [J]. Applied Sciences, 2025, 15(11). DOI:10.3390/app15116120.
- [3] 严旒娜,郑志雨,徐锐,等. PBAT基生物降解地膜在紫外与水环境中的性能演变[J]. 农业工程学报, 2025, 41(4):239-248.
YAN Nina, ZHENG Zhiyu, XU Rui, et al. Evolution of the performance of PBAT-based biodegradable mulch films in ultra-violet and water environment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2025, 41(4):239-248.
- [4] 李明,张华,王涛. 扩链改性对PBAT挤出发泡成型的影响研究[J]. 塑料工业, 2025, 53(4):68-73.
LI Ming, ZHANG Hua, WANG Tao. Study on the effect of chain extension modification on PBAT extrusion foaming molding[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(4):68-73.
- [5] DING Y, YANG Q F, WANG X D, et al. The effect of free radical initiators on poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and its foaming performance[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(44):20 854-20 869.
- [6] YAO M X, ZHANG X Y, ZHAO M F, et al. Accelerating degradation of polylactic acid *via* boronic ester incorporation[J]. Polymer, 2026, 343. DOI:10.1016/j.polymer.2025.129396.
- [7] 刘凤玉. 成核剂和扩链剂对PLA/PBAT共混体系性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10):154-159, 166.
LIU Fengyu. Effects of nucleating agent and chain extender on properties of PLA/PBAT blends[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10):154-159, 166.
- [8] TANTISUWANNO C, JAIN T, MANE P, et al. Effect of cationic amine chain extender on oxidative and hydrolytic stability in segmented polyurethanes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 240. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111457.
- [9] FANG X Y, QIN L, LIU J S, et al. Synthesis and characterization of oxazoline-amine zirconium complexes for ethylene homo-and co-polymerization catalysis[J]. Molecular Catalysis, 2023, 541. DOI:10.1016/j.mcat.2023.113108.
- [10] LI J H, CHENG H D, LI Y, et al. Effect of chain extender on the morphological, rheological and mechanical properties of biodegradable blends from PBAT and P34HB[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(10). DOI:10.1007/s10965-023-03775-7.
- [11] CUI Y L, ZHOU H Y, YIN D X, et al. An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly(butylene adipate-co-terephthalate) foams[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(2):319-331.
- [12] SONG J S, MI J G, ZHOU H F, et al. Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 157: 143-152.
- [13] WANG H J, FENG H P, WANG X C, et al. Effects of crystallization temperature and blend ratio on the crystal structure of poly (butylene adipate) in the poly(butylene adipate)/poly(butylene succinate) blends[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(4):488-496.

- [14] 毛文强,李佳鹏,王冬冬,等.环氧类扩链剂ADR-4468改性氯化聚丙烯碳酸酯/聚丁二酸丁二醇酯共混物的制备及其性能[J].应用化学,2025,42(2):201-211.
MAO Wenqiang, LI Jiapeng, WANG Dongdong, et al. Preparation and properties of chlorinated poly(propylene carbonate)/poly(butylene succinate) blends modified with epoxy chain extender ADR-4468[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2025, 42(2): 201-211.
- [15] LIMSUKON W, AURAS R, SELKE S. Hydrolytic degradation and lifetime prediction of poly(lactic acid) modified with a multi-functional epoxy-based chain extender[J]. Polymer Testing, 2019, 80. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.106108.
- [16] TANG D, ZHANG C L, WENG Y X. Effect of multi-functional epoxy chain extender on the weathering resistance performance of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [J]. Polymer Testing, 2021, 99. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107204.
- [17] 陈静,刘敏,赵磊.乙酰丙酮锌催化扩链增容PBAT类玻璃体[J].高分子材料科学与工程,2024,40(8):56-62.
CHEN Jing, LIU Min, ZHAO Lei. Zinc acetylacetonate catalyzed chain extension and compatibilization of PBAT-based vitreous[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2024, 40(8):56-62.
- [18] 汪香君,陈晨,李军,等.基于近红外光谱检测技术构建PLA/PBAT共混物定量模型与验证研究[J].塑料科技,2025,53(5):158-164.
WANG Xiangjun, CHEN Chen, LI Jun, et al. Construction and validation of a quantitative model for PLA/PBAT blends based on near-infrared spectroscopy detection technology[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(5):158-164.
- [19] DHIBAR S, PAL B, KARMAKAR K, et al. A 5-aminoisophthalic acid low molecular weight gelator based novel semiconducting supramolecular Zn(ii)-metalloge:Unlocking an efficient Schottky barrier diode for microelectronics[J]. Nanoscale Advances, 2023, 5(23):6 714-6 723.
- [20] ZHANG S H, CHU F K, HU W Z, et al. Investigation of nanocomposite system with long-chain phosphorus-containing intercalator-modified montmorillonite nanosheets[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 176. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107877.
- [21] CHANG B Z, LI Y C, WANG W S, et al. Impacts of chain extenders on thermal property, degradation, and rheological performance of poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Journal of Materials Research, 2021, 36(15):3 134-3 144.

(上接第179页)

- [14] 梁杰,李志辉,杜波强,等.大型航天器再入陨落时太阳翼气动/热模拟分析[J].宇航学报,2015,36(12):1 348-1 355.
LIANG Jie, LI Zhihui, DU Boqiang, et al. Modeling and analysis of solar array aerothermodynamics during large-scale spacecraft reentry[J]. Journal of Astronautics, 2015, 36(12):1 348-1 355.
- [15] 徐琳,梁建,段丽华,等.基于CSD/CFD舵面气动流固耦合仿真分析[J].航空兵器,2020,27(2):47-52.
XU Lin, LIANG Jian, DUAN Lihua, et al. Fluid solid coupling simulation analysis of rudder surface aerodynamic based on CSD/CFD[J]. Aero Weaponry, 2020, 27(2):47-52.
- [16] DE BOER A, VAN DER SCHOOT M, BIJL H. Mesh deformation based on radial basis function interpolation[J]. Computers & structures, 2007, 85(11-14):784-795.
- [17] 张锋.高超声速平板/舵干扰及三维边界层转捩流动机理研究[D].长沙:国防科技大学,2021.
ZHANG Feng. Study on the flow mechanism of hypersonic plate/rudder interaction and three-dimensional boundary layer transition [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2021.
- [18] 《中国航空材料手册》编辑委员会.中国航空材料手册-第2卷-变形高温合金铸造高温合金[M].2版.北京:中国标准出版社,2002:323-359.
Editorial Committee of "China Aerospace Materials Handbook". China aeronautical materials handbook, volume 2: deformed superalloys cast superalloys[M]. Beijing: Standards Press of China, 2002:323-359.
- [19] DECHAUMPHAI P, THORNTON E A, WIETING A R. Flow-thermal-structural study of aerodynamically heated leading edges [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1989, 26(4):201-209.