

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.030

可生物降解塑料 PBAT 共混改性研究进展

晏永祥, 贺哲, 张跃飞, 李焰, 申雄军

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 长沙 410114)

摘要: 可生物降解塑料聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)的改性是降低其成本、提高性能的重要方法。主要综述了近十几年来国内外PBAT的共混改性研究进展,主要包括聚乳酸、聚碳酸亚丙酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚羟基丁酸戊酯、聚乙醇酸、聚乙烯醇缩丁醛等可降解高分子与PBAT共混改性,玉米淀粉、纤维素和木质素等有机填料与PBAT共混改性,以及碳酸钙、蒙脱土等无机填料与PBAT共混改性,并对其发展作出总结与展望,旨在为开发新型高效的PBAT复合材料提供指导意义。

关键词: 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯; 可降解高分子聚合物; 填料; 共混改性

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0158-04

Progress of Blending Modification of Biodegradable Plastic PBAT

Yan Yongxiang, He Zhe, Zhang Yuefei, Li Yan, Shen Xiongjun

(School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Modification of poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT) is an important method for lowering the production cost and improving properties. The research progress of blending modification of PBAT in the past ten years, mainly including blending with biodegradable polymers such as polylactic acid, poly(propylene carbonate), polybutylene succinate, polyhydroxybutyrate valerate, polyglycolic acid and polyvinyl butyral were mainly summarized, blending with organic fillers such as corn starch, cellulose and lignin, and blending with inorganic fillers such as calcium carbonate and montmorillonite were summarized. The prospects its development were also summarized. The objective is to provide guidance for the development of new and efficient PBAT composite materials.

Keywords: poly(butylene adipate terephthalate); degradable high molecular polymer; filler; blending modification

近几年,由于市场对塑料的需求量飞速上升,而以石油原料合成的塑料无法自然降解,随处可见的白色塑料导致环境污染日益严重。为此,由国家推行的“禁塑令”新规将在2021年全面落地。因此,以发展可生物降解塑料用于替代不可降解的石油塑料成为未来高分子材料发展的必然趋势。

聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是一种新型的完全生物降解脂肪-芳香族共聚酯,同时其链段兼具长链脂肪烃的柔性和芳环的刚性,赋予了其优异的柔韧性。因此,PBAT成为了生物降解塑料研究中活跃度高的市场应用好的降解材料之一。但由于分子链中芳香PBT链段的存在,导致降解速率相对较慢。且结晶度较低、黏度较大,极易发生粘连现象^[1]。此外,该材料的价格昂贵,进一步限制了其市场的发展及应用。因此,为了降低成本和获取高性能可降解

塑料,就需对PBAT进行改性研究。在改性方法中,共混改性应用较为广泛,主要包括与可降解高分子聚合物、有机填料、无机填料等共混。笔者对不同材料共混改性PBAT的研究进展进行了综述。

1 PBAT与可降解高分子聚合物共混

1.1 PBAT与PLA共混

聚乳酸(PLA)作为目前研究最多、商业化最为成功的可生物降解材料之一,具有优异的光泽性及阻隔性能,但也存在质硬而韧性较差,缺乏柔性和弹性等缺点。因此将高韧性的PBAT与PLA进行共混,不仅可以提高PLA的韧性,同时加快PBAT的分解速率。

陈小英等^[2]采用熔融共混法制备了PBAT/PLA共混物,发现PLA的加入在不影响PBAT结晶性能的同时可显

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2019JJ40294),长沙市科技局项目(kq1901105)

通信作者: 张跃飞,博士,教授,主要从事高分子材料改性研究 E-mail: zhangyuefei74@163.com

收稿日期: 2021-03-12

引用格式: 晏永祥,贺哲,张跃飞,等. 可生物降解塑料PBAT共混改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(5): 158-161.

Yan Yongxiang, He Zhe, Zhang Yuefei, et al. Research of blending modification of biodegradable plastic PBAT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 158-161.

著提高共混物的拉伸强度;且熔体黏度变大,有利于改善 PBAT 薄膜在加工成型时的稳定性。

由于 PBAT 与 PLA 两者属于不相容体系,因此目前更多的研究是基于提高两者之间的相容性,从而制得力学性能更好的共混物。M. Arruda 等^[3]掺入质量分数 3%~5% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA),可以将 PLA/PBAT 混合物的冲击强度提高到 26.5% 和 51.7%,同时改善 PBAT 在 PLA 中的分散性。L. C. Kumar 等^[4]利用扩链剂 Joncryl ADR 4368 改变共混物的形态,从而显著降低两者之间的界面张力,这大大改善了 PBAT/PLA 薄膜的延展性。颜颖达等^[5]研究表明,多官能团增塑增容剂 HM-503A 对 PBAT/PLA 共混体系产生了良好的增容增塑效果,同时改善了加工性能。

1.2 PBAT 与 PPC 共混

聚碳酸亚丙酯 (PPC) 是由工业废气二氧化碳与环氧丙烷交替共聚制成的环保型塑料,它具有可降解性及优异的阻透性能。但它属于非晶材料,玻璃化转变温度仅为 30~40℃,且存在低温韧性差、高温尺寸稳定性差、成膜困难等缺点。而将 PPC 与 PBAT 共混,不仅可改善 PPC 的可加工性,同时也为 PBAT 提供了更为优异的综合性能,所得复合材料将在一次性食品包装、医用材料等方面有很大的发展空间。

Pan Hongwei 等^[6]研究发现,由于 PPC 组分在混合体系中是无定形的,使得 PBAT/PPC 复合薄膜的微晶尺寸缩小;PPC 的掺入在保证基体生物可降解的同时大大提高了复合膜的拉伸强度和气体阻隔性能。Guo Jiang 等^[7]发现 PPC 与 PBAT 的存在有效地提高了共混物的热稳定性、结晶能力及力学性能;当仅掺入质量分数 10% 的 PPC 时,共混物的结晶温度从 37.5℃ 增加到 66.8℃,这有助于吹膜成型加工。

由于 PBAT 是结晶性聚合物,且分子链极性较大,因此与 PPC 同样存在相容问题。王勋林等^[8]引入扩链剂三苯基甲烷三异氰酸酯,使得 PBAT/PPC 薄膜纵向和横向的拉伸强度和撕裂强度得到明显提高;同时引入开口剂硬脂酸单甘酯,提高了薄膜在吹膜时的稳定性。Guo Jiang 等^[9]发现在 PPC 和 PBAT 的混合中添加增容剂乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EMA-GMA),不仅提高了吹塑膜的加工稳定性及质量,而且有效地改善了其力学性能,氧气阻隔和紫外线屏蔽性能,这将拓宽其在光敏材料领域的应用。

1.3 PBAT 与 PBS 共混

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 是现有可降解塑料中加工性能最好的,其力学性能优异;但由于黏度低导致熔体强度较差,不利于吹塑或流延等方式加工,且制品带有一定的脆性。因此采用 PBAT 与 PBS 改性共混,可综合两者的优点弥补缺陷,所制产品可用于包装、餐具、农用薄膜、生物医用材料等领域。

吕怀兴等^[10]采用熔融共混法制备 PBAT/PBS 共混物,

与纯 PBS 相比,体系熔体黏度变大;当掺入质量分数 20% 的 PBAT 时,复合材料的断裂伸长率提高 10 倍,冲击强度提高了 82%。M. R. Nobile 等^[11]研究 PBS/PBAT 以 25:75 比例所得共混物与纯 PBAT 相比,制品表现出高拉伸弹性模量和高断裂伸长率;一旦 PBS 含量过高,制品则表现出强脆性。A. Boonprasertpoh 等^[12]采用压缩发泡技术制备了 PBAT/PBS 泡沫。结果表明,PBAT 的掺入仅使 PBAT/PBS 泡沫的平均泡孔尺寸发生微小变化;但增加 PBAT 含量有助于提高泡沫的柔韧性和韧性。A. R. De Matos Costa 等^[13]发现 PBS 的最适质量分数为 25%,PBAT/PBS 共混物的拉伸弹性模量为 135 MPa,断裂伸长率为 390% 达到最佳;并保持良好的生物降解性、阻隔性能和合理的力学性能。

1.4 PBAT 与 PHBV 共混

聚羟基丁酸戊酯 (PHBV) 是由天然可再生材料,经发酵合成碳源和能源储存在微生物体内的生物材料,具有良好的生物可降解性和生物相容性;但也存在热稳定性差和结晶性能差等缺点。故将其与 PBAT 共混可改善 PHBV 的结晶性能,提高材料的加工和应用性能。

M. Cunha 等^[14]发现 PHBV 与 PBAT 的混合物表现出更好的可加工性和薄膜性能;且薄膜的力学特性与商用食品包装膜的力学特性相符,断裂时的应变可达到 750%。Jin Yujian 等^[15]通过合成超支化乙二胺三嗪聚合物 (HBETP) 用于改性 PHBV,制备了 PBAT/PHBV 共混物,当添加质量分数 1.0% 的 HBETP 后,PBAT/PHBV 共混物的冲击强度提高了 47.1%;且发现 PBAT/PHBV 增韧的机理是由于强物理氢键的形成以及 HBETP 与共混物之间的化学微交联所致。S. Duangphet 等^[16]研究表明,PBAT 的掺入不影响 PHBV 的晶体结构,但会延迟晶体的生长速率,考虑是由于 PHBV 晶体生长过程中核密度降低和 PBAT 导致的物理滞留所致。A. K. Pal 等^[17]发现与压铸膜相比,流延挤出的 PHBV/PBAT/纳米粘土复合膜对 O₂ 和水蒸气的渗透率明显提高;与 PHBV/PBAT 膜相比,当纳米粘土质量分数 1.2% 时,PHBV/PBAT/纳米粘土复合膜的断裂伸长率提高 567%,可作为软包装的候选材料。

1.5 PBAT 与 PGA 共混

聚乙醇酸 (PGA) 与 PLA 的分子结构及性能特点较为相似,但它具有更为优异的降解性能及阻隔性能;不仅原料成本低,且具有高拉伸强度、高热变形温度等优点。因此,选择 PGA 对 PBAT 共混改性,在耐热餐具、可降解膜袋和阻隔包装等一次性用品领域具有非常大的应用潜力。

冯申等^[18]用熔融共混制备不同组分含量的 PBAT/PGA 复合材料。测试结果表明,PGA 质量分数为 20% 的 PBAT/PGA 复合材料的拉伸强度达到 25 MPa,断裂伸长率在 600% 以上,可用于制作薄膜产品;PGA 质量分数为 80% 的 PBAT/PGA 复合材料在提高韧性的同时,热变形温度达

到 120℃,可用于制作一次性餐具;同时发现 PGA 的添加可显著提高 PBAT/PGA 复合薄膜的水蒸气阻隔性能。

同 PLA 相似,PGA 和 PBAT 之间的相容性也较差,因此需选择合适的相容剂来改善体系的分散性。Wang Rong 等^[19]选用 4,4'-亚基双(异氰酸苯酯)(MDI)原位增容 PBAT/PGA 复合材料。结果表明,通过与 MDI 成功反应,共混物的界面粘合力明显增强,其冲击强度从 9.0 kJ/m² 大幅提高至 22.2 kJ/m²;且结晶度和球晶尺寸降低,有利于增强复合材料的韧性及其热稳定性。

1.6 PBAT 与 PVB 共混

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是由聚乙烯醇(PVA)与正丁醛在酸催化下的缩合产物,其回收边角料中含有一定量的增塑剂。由于 PVB 的分子结构,赋予了其较高的拉伸强度、耐冲击性、高透明性、柔顺性和降解性等综合性能。作为边角回收料的 PVB 量大且价廉,因此选择其做改性材料具有很大的发展优势。

宁平等^[20]探究以离聚体增容 PBAT/PVB 复合材料。结果表明,低浓度的 PVB 可提高 PBAT 的结晶温度;在增容剂及 PVB 的共同作用下,复合材料的相容性及力学性能得到改善。但目前关于 PVB 改性 PBAT 的报道并不多,未来值得更为深入的研究。

2 PBAT 与有机填料共混

2.1 PBAT 与改性淀粉共混

天然淀粉因价格低廉、来源广泛,且易于被微生物所分解,成为了生物降解材料的开发对象。将改性淀粉与 PBAT 共混,既可降低成本,又有效加快 PBAT 的生物降解速率。但由于天然淀粉本身的加工和力学性能较差,故经常对淀粉改性使其具有热塑性。

焦建等^[21]研究制备了 PBAT/热塑性淀粉(TPS)复合材料。结果表明,PBAT 可明显提高 TPS 的力学性能,但发现两者的相容性较差。潘宏伟等^[22]利用马来酸酐(MAH)增容 PBAT/MTPS 共混薄膜,结果发现,MAH 能促进 PBAT 与 TPS 之间的酯交换,强力的界面粘合使薄膜的拉伸强度得到有效提高。Y. Fourati 等^[23]采用 MAH、柠檬酸(CA)和马来酸酐接枝聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT-g-MAH)分别用于增容 PBAT/TPS 混合物。发现 MAH 和 CA 在质量分数不超过 2% 时,薄膜的力学性能好;而 PBAT-g-MAH 的存在则为 PBAT 和 TPS 带来了有效的界面粘合。

2.2 PBAT 与纤维素共混

纤维素是世界上蕴藏量最丰富的天然高分子化合物,生产原料来源广泛。但由于纤维素中含有大量的羟基等极性基团,亲水性更强,因此与其它树脂间的界面相容性较差,导致复合材料的力学性能降低。因此在与 PBAT 共混前需对纤维素进行改性。

T. Mukherje 等^[24]利用纳米原纤化纤维素(NFC)增强

PBAT。研究发现,掺入质量分数 0.2%~1% 的 NFC 会增加 PBAT 基质的储能模量和动态黏度,同时提高了 PBAT 结晶度,这为改善填料在基体中的分散性奠定基础。C. L. Morelli 等^[25]将聚戊二酸丁二酯接枝改性纤维素纳米晶体(CNC)降低了其亲水性,发现质量分数 10% 改性 CNC 填充 PBAT 复合材料的拉伸弹性模量较纯 PBAT 增加了 50%,储能模量比纯 PBAT 高约 200%。C. L. Morelli 等^[26]随后用异氰酸苯丁基酯化学改性 CNC 填充 PBAT。发现 PBAT/CNC 复合材料的拉伸弹性模量提高 55%,水蒸气渗透率降低 63%,且不损害 PBAT 的生物降解性。I. F. Pinheiro 等^[27-28]采用十八烷基异氰酸酯接枝修饰 CNC 用于共混 PBAT,发现纳米复合材料的力学性能和流变性能得到改善,且 CNC 的亲水性增加了基质的生物降解性。R. F. S. Barbosa 等^[29]成功制备 PBAT/乙酰化纤维素纳米结构(CNS)复合材料。发现乙酰基能改善 CNS 与 PBAT 的相互作用,从而增强了复合材料的力学性能和热性能,并且营造了良好的渗透网络。

2.3 PBAT 与改性木质素共混

木质素作为从制浆造纸工业和生物精炼过程中分离出来的副产物,其中大部分用于低成本燃料。木质素主要受热不稳定性、与疏水性聚合物的不相容性和脆性等因素限制,需要对其进行改性。而将改性木质素填充 PBAT 制备环保复合材料,不仅提高木质素的实用价值,而且在保持 PBAT 高生物降解性的同时降低使用成本。

钟生缘等^[30]通过熔融共混法制备了 PBAT/木质素磺酸(LS)复合材料和 PBAT/LS 与 MAH 的接枝产物(MLS)复合材料。结果表明,相比未接枝的 LS,MLS 在共混体系中具有更好的分散性、相容性及热稳定性;且 MLS 在 PBAT 中的最佳质量分数为 10%,PBAT/MLS 复合材料的拉伸强度增大 10%,断裂伸长率提高 29.1%。Xiong Shaojun 等^[31]通过共混挤出制备 PBAT/甲基化修饰木质素复合材料和以 PBAT-g-MAH 作增容得到的 PBAT/木质素复合材料。结果表明,两种复合材料中木质素质量分数为 60% 均表现较好的拉伸性能;且 PBAT/木质素膜的延展性和力学强度受木质素分子迁移率及其附聚物大小的影响;同时 P40/MP3/L60 复合膜(PBAT:MP:木质素质量比为 40:3:60)在生产成本上与空白 PBAT 膜相比可大幅降低 36%。

3 PBAT 与无机填料共混

添加廉价的无机填料可有效降低制品的成本,同时也可作为复合材料提供优异的力学性能。常用的无机填料主要有碳酸钙(CaCO₃)、蒙脱土(MMT)、SiO₂ 及 TiO₂ 等。

杨冰等^[32]研究表明,以 50% 表面改性 CaCO₃ 填充制备得到的 PBAT/CaCO₃ 复合材料具有较好的力学性能;且改性 CaCO₃ 在 PBAT 基体中分散均匀,具有较好的界面结合力。D. B. Rocha 等^[33]制备以 CaCO₃ 颗粒增强的 PBAT/PLA 复合材料。结果表明,CaCO₃ 改善了基质中聚合物之

间的界面相容性,可获取低成本的柔性薄膜。V. Titone 等^[34]研究表明, PBAT/ 纳米级 CaCO_3 复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度与空白 PBAT 相比显著提高;但由于 CaCO_3 的存在会稍微增加基质的光氧化速率。

B. W. Chieng 等^[35]制备插层和剥离型 PBS/PBAT/ 有机化蒙脱土 (OMMT) 纳米复合材料。发现 OMMT 的增强作用改善了纳米复合材料的相容性、力学性能及热稳定性。S. Livi 等^[36]利用不同离子液体处理 MMT 得到 MMT-201 和 MMT-1,用于填充 PBAT 制备纳米复合材料。研究发现,复合材料的拉伸弹性模量最高可提高 25%,同时对水和 CO_2 的阻隔性能降低。

杨柳等^[37]以机械共混方法制备 PLA/PBAT/ TiO_2 复合材料。结果表明,加入 PBAT 与 TiO_2 能增韧增强 PLA/PBAT/ TiO_2 复合材料,并能提高其力学性能及热稳定性。

4 展望

日益增长的环保意识一直在促使环保型生物可降解聚合物逐步替代非生物可降解聚合物作为工程材料,而作为具有生物可降解性的 PBAT 受到了业界和学术界的极大关注。随着研究不断深入, PBAT 的生产成本不断降低,综合性能不断得到提高,逐步实现可持续发展。未来,在加强新品种研发的同时,开发低成本、高性能的可生物降解聚合物及其复合材料是一种理想且可持续的策略。

参考文献

- [1] 程鹏飞,等.合成树脂及塑料,2021,38(1):97-102.
Cheng Pengfei, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(1):97-102.
- [2] 陈小英,等.化工新型材料,2016,44(6):122-125.
Chen Xiaoying, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(6):122-125.
- [3] Kumar M, et al. Bioresource Technology, 2010, 101(21):8406-8415.
- [4] Arruda L C, et al. Polymer Testing, 2015, 43:27-37.
- [5] 颜颖达,等.工程塑料应用,2019,47(11):36-41,46.
Yan Yingda, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):36-41,46.
- [6] Pan Hongwei, et al. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(5):1294-1304.
- [7] Jiang Guo, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31):48924.doi.org/10.1002/app.48924.
- [8] 王勋林,等.塑料科技,2015,43(5):70-72.
Wang Xunlin, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(5):70-72.
- [9] Jiang Guo, et al. Materials Today Communications, 2021, 27:102215.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102215.
- [10] 吕怀兴,等.中国塑料,2009,23(8):18-21.
Lyu Huaixing, et al. China Plastics, 2009, 23(8):18-21.
- [11] Nobile M R, et al. AIP Conference Proceedings, 2018, 1981(1).doi.org/10.1063/1.5046042.
- [12] Boonprasertpoh A, et al. Cellular Polymers, 2020, 39(1):31-41.
- [13] De Matos Costa A R, et al. Polymers, 2020, 12(10):2317.doi.org/10.3390/polym12102317.
- [14] Cunha M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(2).doi.org/10.1002/app.42165.
- [15] Jin Yujian, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(10):4158-4167.
- [16] Duangphet S, et al. Key Engineering Materials, 2019, 798:343-350.
- [17] Pal A K, et al. Composites Part B:Engineering, 2020.doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108141.
- [18] 冯申,等.中国塑料,2020,34(11):36-40.
Feng Shen, et al. China Plastics, 2020, 34(11):36-40.
- [19] Wang Rong, et al. RSC Advances, 2021, 11(3):1241-1249.
- [20] 宁平,等.合成材料老化与应用,2010,39(2):12-17.
Ning Ping, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(2):12-17.
- [21] 焦建,等.合成材料老化与应用,2013,42(3):16-19.
Jiao Jian, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(3):16-19.
- [22] 潘宏伟,等.高分子材料科学与工程,2016,32(10):132-137.
Pan Hongwei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(10):132-137.
- [23] Fourati Y, et al. Carbohydrate Polymers, 2018, 199:51-57.
- [24] Mukherjee T, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 102:537-542.
- [25] Morelli C L, et al. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(12):1339-1348.
- [26] Morelli C L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(34).doi.org/10.1002/app.43678.
- [27] Pinheiro I F, et al. European Polymer Journal, 2017, 97:356-365.
- [28] Pinheiro I F, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(4):757-766.
- [29] Barbosa R F S, et al. Polymer Composites, 2020, 41(7):2841-2854.
- [30] 钟生缘,等.西南科技大学学报,2019,34(2):8-13.
Zhong Shengyuan, et al. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2019, 34(2):8-13.
- [31] Xiong Shaojun, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(13):5338-5346.
- [32] 杨冰,等.高分子材料科学与工程,2014,30(4):139-142.
Yang Bing, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(4):139-142.
- [33] Rocha D B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(35).doi.org/10.1002/app.46660.
- [34] Titone V, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(10).doi.org/10.1002/mame.202000358.
- [35] Chieng B W, et al. Express Polymer Letters, 2010, 4(7):404-414.
- [36] Livi S, et al. RSC Advances, 2014, 4(50):26452-26461.
- [37] 杨柳,等.塑料科技,2020,48(2):67-71.
Yang Liu, et al. Plastics Science and Technology, 2020, 48(2):67-71.