

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.028

PLA/PBAT 复合材料研究进展

尚晓煜¹, 刘晓南², 谢锦辉¹, 孙俊卓¹, 谭芳¹, 宝冬梅¹, 何敏³, 张道海¹, 秦舒浩³, 于杰³

(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州医科大学附属医院, 贵阳 550014;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 介绍了在不改变生物降解的前提下, 将聚乳酸 (PLA) 和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 混合得到 PLA/PBAT 可生物降解复合材料, 涉及 PLA/PBAT 制备方法、填充剂填充、反应性增容共混、无机纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 复合材料的研究进展, 并对 PLA/PBAT 复合材料的发展前景进行了展望。指出在保持 PLA/PBAT 复合材料可生物降解的前提下, 通过改性可以制备用途广泛的高分子产品。

关键词: 聚乳酸; 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯; 复合材料; 无机纳米粒子; 协同效应

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0157-08

Advance in Research of Polylactic Acid/Poly (butyleneadipate-co-terephthalate) Composites

Shang Xiaoyu¹, Liu Xiaonan², Xie Jinhui¹, Sun Junzhuo¹, Tan Fang¹, Bao Dongmei¹, He Min³, Zhang Daohai¹, Qin Shuhao³, Yu Jie³

(1. School of Chemical Engineering of Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Department of Hospital Infection Management, The Affiliated Hospital of Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: PLA/PBAT biodegradable composites were prepared by mixing polylactic acid (PLA) and poly (butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) without changing the biodegradation. The preparation methods of PLA/PBAT composites, filler filling, reactive compatibilization blending, inorganic nanoparticles/reactive compatibilization synergistic strengthening and toughening of PLA/PBAT composites were discussed. The development prospects of PLA/PBAT composites were also prospected. It is pointed out that on the premise of maintaining the biodegradability of PLA/PBAT composites, a wide range of polymer products can be prepared by modification.

Keywords: polylactic acid; poly (butyleneadipate-co-terephthalate); composite; inorganic nanoparticle; synergistic effect

自 2008 年 6 月 1 日限塑令开始实施以来, 人们普遍有了防治塑料污染的意识。然而, 随着电商及外卖的发展, 全国的快递塑料用量呈现指数型增长。难降解的塑料制品反而增加, 这给环境造成了更大的压力。2020 年 1 月 19 日, 被称为升级版“限塑令”即《关于进一步加强塑料污染治理的意见》的发布, 外卖和电商领域才正式被纳入“限塑令”的范畴。可以预计在未来, 生物可降解材料作为一种对环境无污染的环保材料将会被大量使用。目前, 市场上比较常见的生物降解材料有聚乳酸 (PLA)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)、聚己内酯 (PCL)、聚丁二酸丁二酯 (PBS)、聚羟基

脂肪酸酯类 (PHAs) 及二氧化碳共聚物 (PPC) 等^[1]。

PLA 是一种可再生的生物降解材料, 是目前研究最多、产量最大、商业化最为成功的可生物降解材料之一^[2]。目前共混改性 PLA 在工业生产中是最为有效的生产方法。混合不同性能的聚合物可以改善 PLA 的性质, 特别是可生物降解材料。PBAT 由脂肪烃和芳香族化合物组成, 因其优良的力学和热力学性能, 被认为是最佳增韧 PLA 的生物可降解材料^[3]。目前许多研究报道了 PLA/PBAT 复合材料的结晶行为, 以及 PBAT、增容剂和填料对 PLA 结晶度及材料整体性能的影响。总体来说, PBAT 增加了 PLA 的结晶速度^[4]。

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2017]1091, [2018]1012), 贵阳市白云区科技计划项目 (白科合同 [2019]34 号, 白科合同 [2020]28 号, 白科合同 [2019]21 号)

通信作者: 张道海, 博士, 研究员, 主要从事高性能复合材料设计开发及应用

收稿日期: 2021-03-20

引用格式: 尚晓煜, 刘晓南, 谢锦辉, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 157-164.

Shang Xiaoyu, Liu Xiaonan, Xie Jinhui, et al. Advance in research of polylactic acid/poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composites [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 157-164.

将两种生物可降解材料混合,可以得到性能更加优异而且应用范围更广的可生物降解材料。因此,PLA/PBAT 复合材料的一系列增容改性成为研究热点。

1 PLA/PBAT 复合材料的制备方法

1.1 熔融共混法

熔融共混法是高分子材料改性常用的方法,适用于工业大批量生产。刘斐等^[5]采用熔融共混法制备了 PLA/PBAT 复合材料,通过对等温冷结晶样品和急冷样品的对比分析发现,等温冷结晶样品的结晶度比急冷样品高。因此,在复合材料制备过程中也可以通过等温冷结晶来提高结晶度和冲击强度。在熔融共混后再对材料进行加工可能会产生新的性能,拉伸工艺的引入可以显著提高 PLA 的结晶度。Zhang Tongying 等^[6]首先通过熔融共混法制备 PLA/PBAT 复合材料,而后引入拉伸工艺改变复合材料的取向结构以补偿强度损失。拉伸后,结晶区沿拉伸方向高度取向,结晶度比各向同性样品高得多。这是因为分子链的规则性促进了结晶,并改善了分散性。因此,拉伸工艺有助于提高 PLA 的力学性能,可以显著提高结晶度,并可以通过调整 PBAT 含量来提高拉伸强度,获得同时增强和增韧的 PLA/PBAT 复合材料。

1.2 LOPPM 技术

Liu Tong 等^[7]通过振荡剪切流场(LOPPM)技术制备了具有分级晶体结构、高力学性能的 PLA/PBAT 原位纳米纤维复合材料。研究发现,LOPPM 技术在调节和控制晶体结构方面具有很大的优势。在振荡剪切流场的作用下,韧性和柔性的 PBAT 液滴最初被拉伸和变形为纳米纤维,然后在其表面诱导 PLA 薄片生长,使得复合材料的结晶度、强度、韧性、耐热性和热稳定性大大提高。

1.3 3D 打印技术

3D 打印技术是一种基于数字模型发展起来的新型制造技术,无需模具,能制备复杂制件^[8]。金泽枫^[9]通过打印工艺制备了 PLA/PBAT 复合材料。研究发现,当打印温度为 220℃、填充度为 100%、打印精度为 0.1 mm 时打印制品的力学性能较好,达到注塑性能的 75% 以上,同时打印精度的提高有助于提高制品的观感性能。经过碳纤维(CF)增强的 PLA/PBAT 打印材料需要更高的打印温度,最佳打印温度为 240℃,打印性能达到注塑性能的 60% 以上。姚禹国等^[2]采用多元共混改性技术,开发出可生物降解的 PLA/PBAT/聚 3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯(PHBV)三元共混可生物降解 3D 打印复合材料。PBAT, PHBV 及增刚成核剂等成分降低了 PLA 材料的脆性和熔融温度,提高了耐冲击性能和降解速率。同时,该生产工艺可以有效提高线材圆度精度和稳定性,避免打印时产生气泡,有利于提高打印质量。

1.4 静电纺丝技术

静电纺丝技术在 PLA/PBAT 应用中的报道比较少,这种方法可以制备出纳米级的纤维,应用前景很好。S. Khatsee 等^[10]报道了 PLA/PBAT 的静电纺丝。研究发现,最佳 PLA/PBAT 共混比(70/30)可使纤维尺寸变小,纤维上不形成球团,大多数复合纳米纤维都是均匀光滑的。然而,PLA 与 PBAT 共混抑制了整体结晶,降低了静电纺丝的力学强度,PLA/PBAT 共混物在纤维中是不混溶的。但是,通过加入增容剂可以使这些劣势得到改善,通过抗菌活性实验发现其在医学领域有大的潜力。

1.5 电子束辐射技术

R. Malinowski 等^[11]利用电子辐射和异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)以 3% 的浓度交联 PLA/PBAT 复合材料。制备了两种样品,一种含有 80% 的 PLA,另一种含有 80% 的 PBAT。这两种混合物都用不同强度电子辐射照射,使未交联部分与交联部分分离。研究发现,PLA 的交联和降解过程主要发生在 PLA 中,而 PBAT 不太容易受到电子辐射的影响。A. Iuliano 等^[12]采用不同剂量电子辐射 PLA/PBAT 膜。研究结果表明,聚合物的结构没有明显变化,在最低辐照剂量下,PLA 发生断链,辐照后样品的结晶度较高,力学性能较差。在剂量为 13 kGy 和 26 kGy 时,材料变得更耐用,甚至更具延展性。

2 填充剂改性 PLA/PBAT 复合材料

填充剂颗粒在结晶性塑料中可以起结晶成核剂作用。填充剂可以分为无机填充剂和有机填充剂,无机填充剂常用的有纳米粘土、纳米二氧化硅(SiO₂)、纳米碳酸钙(CaCO₃)等,无机纳米粒子在塑料中可提高韧性,即抗冲击性;有机填充剂包括天然纤维、精油、木质素等。

2.1 PLA/PBAT/HA 复合材料

羟基磷灰石(HA)是一种生物活性填料,是人体骨骼组织的主要无机成分。用 HA 作为填料制成的材料植入体内,钙和磷会游离出材料表面被身体组织吸收,并生长出新的组织。通过 PLA/PBAT/HA 的研究可以考虑将复合材料应用在骨组织移植上。

梁多平等^[13]通过选择具有[OH], [PO₄], [—COO] 和 [O⁻] 的异丙基三钛酸酯偶联剂来改性纳米 HA, 并与 PLA/PBAT 混合改性,使分子结构中的磷酸类、羟基、氧基、羰基及酯基形成氢键相互吸引,纳米 HA 颗粒完全被异丙基三钛酸酯偶联剂包裹,这样能与 PLA/PBAT 结合。差示扫描量热(DSC)分析结果表明,改性纳米 HA 的引入使复合材料的结晶能力有所提高,扫描电子显微镜(SEM)发现改性纳米 HA 可以均匀分散在 PLA/PBAT 基体中并能显著提高其韧性。Yao Qianru 等^[14]以自制纳米 HA 和 PBAT 为填料,制备了 PLA

/HA 及 PLA/PBAT/HA 复合膜。研究表明, PBAT 以球状粒子的形式均匀分散在 PLA/HA 中, 形成许多孔洞。添加 10% 的 PBAT 可以提高 PLA/HA 复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量, HA 和 PBAT 的加入对复合膜的结晶度起到了协同作用。

2.2 PLA/PBAT/纳米 SiO₂ 复合材料

在采用 SiO₂ 对高分子材料进行改性时, 一般加入硅烷偶联剂, 其既能够降低 SiO₂ 表面活性, 也能够改善 SiO₂ 与 PLA/PBAT 之间的相容性^[15]。硅烷偶联剂在反应体系中发生水解, 生成相应的硅醇化合物^[16]。周志斌等^[17]利用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 对纳米 SiO₂ 进行表面改性, 将改性纳米 SiO₂ 填充 PLA/PBAT 复合体系, 发现随着改性纳米 SiO₂ 含量增加, 复合体系的结晶温度 (T_c) 和熔融温度 (T_m) 逐渐降低, 结晶度升高, 提高了强度和韧性, 但是当填充的 SiO₂ 过量时, 会造成 SiO₂ 粒子团聚分散不均匀, 使力学性能下降。因此, 首先需要通过梯度实验找到最优的纳米粒子量。J. D. Ebrahim 等^[18]采用接触角法和悬滴法测定了 PLA/PBAT/SiO₂ 在常温和高温下的表面能。研究结果证实, 当纳米 SiO₂ 颗粒加入 PLA/PBAT 时, SiO₂ 颗粒几乎都选择性地定位在 PBAT 相。而纳米 SiO₂ 在 PLA 中的分布不受 PLA 黏度的影响, 完全位于 PLA/PBAT 界面。这样纳米粒子在复合材料中的位置能够实现人为控制, 进而制备出符合预期的复合材料。张沛宇等^[19]研究了 PLA/PBAT 和 PLA/PBAT/SiO₂ 两种包装袋对小白菜货架期品质的影响。结果表明, PLA/PBAT 和 PLA/PBAT/SiO₂ 保鲜袋均可在一定程度上维持小白菜货架期的品质, PLA/PBAT 材料包装袋的小白菜货架期为 2 d, 而 PLA/PBAT/SiO₂ 包装袋可将小白菜货架期延长至 4 d。说明将 SiO₂ 加入到 PLA/PBAT 中可以很大程度改善复合材料的性能, 使其应用更加广泛。

2.3 PLA/PBAT/纳米 CaCO₃ 复合材料

CaCO₃ 价格便宜用途广泛, 常被作为无机填充剂应用在聚合物改性中。将 CaCO₃ 的表面进行处理, 可制成活性 CaCO₃。活性 CaCO₃ 与聚合物的界面有较好结合, 有助于改善复合材料的力学性能。Shi Nan 等^[20]研究了 PLA/PBAT/CaCO₃ 复合材料的熔融、结晶行为和力学性能。结果表明, PBAT 降低了复合材料的结晶度, 而 CaCO₃ 提高了复合材料的结晶度。

二氧化碳 (CO₂) 由于羰基的存在, 在 PLA 体系中具有较高的溶解度, 因此可以利用超临界 CO₂ 作为溶剂来制备复合材料。Shi Xuetao 等^[21]以超临界 CO₂ 为溶剂, 采用间歇式工艺制备了 PLA/PBAT/CaCO₃ 复合材料微孔泡沫。研究发现, PLA 中 PBAT 和 CaCO₃ 的加入阻碍了 CO₂ 的解吸;

PBAT 在 PLA 基质中为 CO₂ 提供了大量的界面储层; CaCO₃ 的加入降低了 PLA 的溶解度; CO₂ 含量越少, PLA 结晶度越低。PBAT 和 CaCO₃ 使 PLA 结晶速率提高。此外, 当 PBAT 和 CaCO₃ 加入 PLA 后, 复合泡沫材料的泡孔均匀性和泡孔密度显著提高。A. Teamsinsungvon 等^[22]采用马来酸酐接枝 PLA (PLA-g-MAH) 和 CaCO₃ 通过熔融法制备了 PLA/PBAT/CaCO₃ 共混物。研究表明, PLA-g-MAH 的存在提高了共混物的热稳定性, 复合材料的拉伸弹性模量随 CaCO₃ 含量的增加而提高。此外, 共混物中 PLA 与 PBAT 的界面附着力有所提高。D. B. Rocha 等^[23]采用熔融挤压法制备了不同 CaCO₃ 含量的 PLA/PBAT/CaCO₃ 复合薄膜材料。研究表明, CaCO₃ 的加入导致 PLA/PBAT 复合材料的热稳定性降低, 但力学性能更好。降解实验表明, 该实验方法制备的薄膜将对覆盖薄膜的生产有帮助。

2.4 导电颗粒改性增韧 PLA/PBAT 复合材料

添加导电颗粒是提高聚合物导电性的常用方法。与金属导体相比, 导电高分子复合材料具有加工简单、密度低、导电性宽、耐腐蚀性好等优点。在不同的导电颗粒中, 碳质颗粒如短碳纤维、炭黑 (CB) 和碳纳米管 (CNTs) 被广泛应用于导电高分子复合材料 (CPCs) 的制备中。

J. Urquijo 等^[24]用不同含量的 CNTs 制备 PLA/PBAT/CNTs 纳米复合材料。在纳米复合材料 (NCs) 中, 由于 CNTs 与 PBAT 的亲和力大于与 PLA 的亲和力, 因此, CNTs 位于较小的 PBAT 相中, 从而产生更大、更细长的 PBAT 结构域, 更具有共连续的形貌特征。此外, CNTs 形成了渗透网络, 结果, 当 CNTs 含量等于或高于 1.5% 时, NCs 的电导率增加。然而, 与金属相比, 碳质颗粒较低的固有电导率限制了 CPCs 的应用。铜纳米线 (CuNWs) 由于其固有电导率比 CNTs 高, 在生产适用于电磁屏蔽的高导电 CPCs 方面具有更大的潜力。E. Jalali Dil 等^[25]先采用硬模板法合成了铜纳米线, 并在 PLA/PBAT 界面和 PBAT 相中将 CuNWs 组装成 PLA/PBAT/CuNWs 复合材料。研究发现, 由于聚合物的表面极性和 CuNWs 表面亲水性, 在 PLA/PBAT 中, 粒子聚集在界面和 PLA 相中。在低界面张力的 PLA/PBAT 共混物中, 由于界面迁移速度较慢, 可以获得稳定的 CuNWs 界面组装。

2.5 PLA/PBAT/MMT 复合材料

R. Scaffaro 等^[26]使用经过改性的蒙脱石 (MMT) 为填料, 以香芹酚为抗菌剂来制备 PLA/PBAT/MMT 复合材料。由于纳米 MMT 和香芹酚的塑化作用, 使复合材料的力学性能得以大大提高。并且 MMT 的存在抑制了香芹酚的挥发速率, 增加了加载率, 从而使复合材料能释放更多的香芹酚。J. P. Correa 等^[27]分别采用未改性 MMT 和有机改性 MMT

(OMMT)与PLA/PBAT熔融共混,制备了PLA/PBAT/MMT和PLA/PBAT/OMMT复合材料。X射线衍射(XRD)表明,两种复合材料均存在插层结构,但OMMT基纳米复合材料的插层程度更高。说明OMMT改性效果比未改性的MMT效果好。

2.6 其它无机粒子改性增韧 PLA/PBAT 复合材料

Sheng Xiang 等^[28]研究发现,PLA/PBAT/氧化镁(MgO)复合材料在MgO的催化作用下,PLA可以选择性地解聚,根据共混物的热重(TG)曲线可以确定PLA的含量。S. Girdthep 等^[29]研究了载银高岭石(AgKT)对部分增容PLA/PBAT共混吹膜性能的影响。研究表明,复合膜中的AgKT在制膜和水解过程中诱导结晶,并对水的吸附起到阻隔作用,从而延缓聚合物降解。该复合材料的生物降解率为69.94%(90 d后),说明复合材料具有良好的生物降解性。因此,可作为可降解塑料袋的生产原料。M. Nofar 等^[30]研究了纳米粘土(C30B)为填充剂的PLA/PBAT/C30B复合材料的形态以及C30B的定位。研究表明,在C30B的存在下,PLA发生了明显的热降解,C30B主要位于在PLA基体与PBAT分散相的界面处。P. Wattanachai 等^[31]制备了PLA/PBAT/纳米滑石粉复合材料的超强韧3D打印长丝。研究发现,随着PBAT和纳米滑石含量的增加,复合材料的黏度增加。纳米滑石的加入提高了复合材料的结晶温度,降低了材料的体积膨胀系数。当PBAT质量分数为10%~30%,纳米滑石质量分数为10%时,PLA/PBAT/滑石粉复合材料具有良好的印刷性和尺寸稳定性,该打印产品具有较高的拉伸性能。

2.7 天然产物填充剂改性增韧 PLA/PBAT 复合材料

N. C. P. Zormy 等^[32]制备了添加肉桂精油(CEO)的PLA和PBAT挤出纤维。研究表明,球形PBAT颗粒嵌入在PLA基质中,形成了一个两相体系。PLA与PBAT具有部分混溶性,PBAT和CEO的加入降低了拉伸弹性模量,提高了断裂伸长率。在水解降解过程中,纤维失重率的变化小于5%,在37℃和pH=8.50条件下变化最显著。从显微镜观察发现,在37℃碱性介质中PLA纤维表面出现裂纹。Dou Qiang 等^[33]采用熔融共混法制备了PLA/梧桐树皮粉(PF)、PLA/经钛酸酯偶联剂处理的PF(T-PF)和PLA/PBAT/T-PF复合材料。结果显示,PLA基体与PF的界面附着力较差,而钛酸盐偶联剂改善了PLA/PF复合材料的力学性能。PBAT提高了复合材料的韧性,但降低了其强度和刚度。PF显著提高了PLA的结晶能力,而T-PF和PBAT则削弱了复合材料的结晶能力。Xu Chong 等^[34]使用办公废纸纤维(OWF)以及PLA-g-MAH和硅烷偶联剂KH560作为增容剂制备了不同质量比的PLA/PBAT/OWF生物降解复合

材料。结果表明,PLA-g-MAH和KH560的加入同时使复合材料界面结合更紧密,从而提高了PLA/PBAT/OWF复合材料的界面性能。随着PBAT含量的增加,复合材料的缺口冲击强度呈现先增大后减小的趋势。而且,OWF可以作为成核剂促进复合材料的结晶,而PBAT可以阻止结晶,且含量越高表现得越明显。

3 反应性增容共混

由于PLA和PBAT的相容性较差,需要添加一定量的增容剂来改善两者的相容性。反应性共混主要在两相之间引入一个桥梁连接两相。由于PLA和PBAT都含极性酯键,因此增容剂的要求是含有极性键^[35]。使分子链上的官能团与这些试剂反应形成A-g-B支链共聚物。这些支化共聚物可以分散在两相的界面处从而增强界面粘合性并改善相容性。

3.1 增容剂增容共混

目前除了使用PCL这类可降解聚合物作为共混反应增容剂外,主要使用多官能团环氧增容剂(ADR)、环氧树脂、笼型聚倍半硅氧烷(POSS)等作为增容剂,其中ADR的使用最多。使用预聚物和无毒、可降解的交联剂和嵌段共聚物作为增容剂,也可以制备性能优良的复合材料。

王亮等^[35]以PCL作为增容剂,随着PCL含量的增加复合材料的力学性能增加,复合材料两相界面变得不清晰,孔洞与颗粒的数量明显降低,得到了相容性良好的复合材料。He Hezhi 等^[36]研究了在强剪切流下不同增容剂KT20,KT915和聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)与PLA/PBAT熔融共混来制备复合材料。研究发现,KT20,KT915和EGMA的环氧官能团或马来酸酐官能团与PLA或PBAT大分子的羟基发生反应,这就是在PLA/PBAT两相之间建立了桥梁,改善了混合物的性能。并且发现PBAT的相尺寸和分散均匀性是由增容剂调节的,而PBAT相的尺寸和均匀性对增韧起着不可忽视的作用。王国振等^[37]用双官能团增容剂KT20增韧PLA/PBAT共混体系,KT20改善了PLA和PBAT之间的相容性,使复合材料韧性增强,但是抑制PBAT对PLA结晶的促进作用。PLA的韧性不足通过引入PBAT与KT20经反应性熔融共混得到显著改善,由脆性材料转变为韧性材料,断裂伸长率和缺口冲击强度较纯PLA分别提高约65倍和16倍。Zhang Rong 等^[38]引入了一种超微交联方法,将PLA原料与过氧化苯甲酰(BPO)混合,使两者交联,再将PBAT与交联PLA共混以进一步提高熔体强度和黏度,并使用偶氮二甲酰胺作为发泡剂制备共混泡沫。研究表明,与纯PLA泡沫相比,交联PLA/PBAT共混泡沫的泡孔更大,形状和分布更均匀。这种通过超微交联和与PBAT共混来提高聚合物熔体强度的方法是一种制备

具有规则泡孔的泡沫的有效方法。

Zhao Jili 等^[39]选择二氧化碳基热塑性聚氨酯弹性体 (PPCU) 和 PBAT 共同增韧 PLA, 实验固定 PLA 的含量为 35%, 改变 PPCU 和 PBAT 的含量, 利用熔融共挤出并吹塑薄膜。PPCU 含量可以高达 50%, PPCU 和 PBAT 作为 PLA/PBAT/PPCU 复合材料的增容剂。测试结果表明, PLA, PBAT, PPCU 的相容性增强, 而且 PLA/PBAT/PPCU 三元混合物具有优异的力学性能。Ai Xue 等^[40]以双叔丁基过氧化二异丙基苯 (BIBP) 为交联剂, 制备了 PLA/PBAT/BIBP 薄膜。研究表明, BIBP 可以作为一种优良的交联剂, 改善 PLA/PBAT 薄膜的力学性能, 在所有样品中, PLA/PBAT/BIBP (40/60/0.1) 膜的撕裂强度和密封强度最高, 具有优异的拉伸强度、断裂伸长率和密封强度。辜婷等^[41]以 E51 环氧树脂作为增容剂和 PLA 及 PBAT 进行反应性熔融共混, 得到一种高韧性的复合材料。研究发现, 不同 E51 含量下 PLA/PBAT/E51 复合材料表现出典型的线性流变行为, 在低频区, 复合材料的黏性形变行为优于弹性行为, 当频率增大后, 分子链的松弛时间短于观察时间, 复合材料的弹性行为优于黏性行为, 材料呈现出类固体行为。

N. T. Kilic 等^[42]用笼型聚倍半硅氧烷 (POSS) 增容 PLA/PBAT, POSS 的存在显著提高了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度。POSS 的加入导致 PLA 相的玻璃化转变温度发生转变, 使复合黏度增加, 而且导致分散的 PBAT 相减少, 这种情况在采用较低分子量 PBAT 时更明显。Qiu Shuo 等^[43]采用熔融法制备了以纳米笼型聚倍半硅氧烷 [POSS(epoxy)8] 为反应增容剂的 PLA/PBAT 薄膜。研究表明, POSS(epoxy)8 通过环氧化开环反应在 PLA/PBAT 边界相发生化学结合, 改善了 PBAT 与 PLA 基体之间的界面附着力。与原始 PLA/PBAT 膜相比, 含 POSS(epoxy)8 的 PLA/PBAT 膜的力学性能得到了提高。POSS(epoxy)8 的加入还提高了 PBAT/PLA 膜的水蒸气、CO₂ 和 O₂ 的渗透性。在食品贮藏试验中, 含有 POSS(epoxy)8 的 PLA/PBAT 薄膜优于原始 PLA/PBAT 薄膜和 PE 薄膜。

Wu Hongwu 等^[44]制备了 PLA/PBAT/剑麻纤维 (SF)/ADR 复合材料。研究发现剑麻纤维与基体之间存在化学键合, 使两者界面结合增强, 而且 ADR 通过原位界面反应在剑麻纤维与基体之间形成铰结, 以甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E-BA-GMA) 为增容剂, 改善了 PLA 与 SF 之间的界面粘附性, 增强了 PLA 与 PBAT 的相容性。PBAT 的引入对复合材料有塑化作用。因此, PLA/SF 复合材料的韧性得到了显著提高, 同时复合材料的拉伸强度得到了很好的保持。陈烜^[45]采用超临界 CO₂ 流体、ADR 和癸二酸二苯甲酰肼 (TMC300) 对 PLA/PBAT 进行

增容、增韧, 得到了一组具有高韧性、高耐热的 PLA/PBAT/ADR/TMC300 复合材料。研究发现, 超临界 CO₂ 可以降低共混物溶剂黏度, 起到物理增塑剂和增容剂的作用; ADR 起到反应增容剂的作用, 强化了界面粘附力; TMC300 起到促进成核的作用。A. P. Paula 等^[46]研究了 ADR 对 PLA/PBAT 复合材料的生物降解过程的影响。原始 PBAT 在土壤中降解率高, 但 ADR 的存在使其降解率大大降低, 这表明, ADR 官能团与聚合物降解过程中生成的官能团发生反应, 并与分子量降低产生竞争效应, 导致生物降解延迟。与纯聚合物相比, 共混体系的结晶度更高, 所有样品在生物降解过程中结晶度都有所提高, 导致样品降解缓慢。从分子质量变化可以看出, ADR 对 PLA/PBAT/ADR 复合材料的降解有较强影响, 减缓了降解过程。

Wang Bo 等^[47]使用自制的环氧封端的支化聚合物 (ETBP) 作为增容剂, 加入之后 PLA 和 PBAT 的玻璃化转变温度差异变小, 研究表明 ETBP 的环氧基与羟基的反应有助于化学微交联结构的形成, 从而改善复合材料的性能, 促进了两相相容。Lyu Yang 等^[48]采用熔融接枝法制备了 PLA-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PLA-g-GMA) 接枝增容剂, 并将其引入 PLA/PBAT 复合材料中增大了两相的相容性。而且通过 3D 打印, 发现增容剂能够显著提高 3D 打印样品层间的界面粘附性。M. F. S. Juliana 等^[49]以腰果壳液 (CNSL) 为原料制备了环氧化腰果酚基预聚体 (ECP), 用作 PLA/PBAT 共混物的增容剂。比较了不同含量的 ECP 与 ADR 的反应增容效果。研究表明该预聚体与 ADR 观察到的结果相似甚至更好。SEM 显示, 相容后的 PBAT 呈海岛型, PBAT 相的玻璃化转变温度略有升高, PLA 相的结晶度有所降低, 这表明了 ECP 的增容作用。Jin Yujuan 等^[50]以三聚氰胺和乙二胺为原料, 丙酮为溶剂, 一步法合成了氨基端超支化聚合物 (HBP), 采用熔融挤出法制备了不同比例的 PLA/PBAT/HBP 复合材料, 结果表明氨基端 HBP 是提高 PLA/PBAT 复合材料相容性和韧性的优良改性剂。

3.2 嵌段共聚物增容共混

嵌段共聚物是 PLA 基可生物降解聚酯共混物的有效增容剂, 可以改善其力学性能。Ding Yue 等^[51]采用溶液聚合合法制备了两种 PLA-PBAT-PLA 三嵌段共聚物 (LPB 和 HPB), 通过改变单体和引发剂的投料比来调节三嵌段共聚物的结构。实验结果表明, 三嵌段共聚物改善了 PLA 与 PBAT 之间的界面相互作用和混相性。与短链 PLA 嵌段 (LPB) 相比, 长链 PLA 嵌段 (HPB) 三嵌段共聚物对 PLA 和 PBAT 的增容效果更好, 因为其长链对相关均聚物的互穿性更好, 并增加了缠结密度, 该增容剂的加入改善了 PLA 与 PBAT 界面的相互作用和相容性。该研究团队^[52]也合成了

单甲氧基聚乙二醇-PLA (MPEG-PLA) 双嵌段共聚物,制备了 PLA/PBAT/MPEG-PLA 复合材料。结果表明,双嵌段成功地降低了界面张力,提高了界面粘附力,有效地提高了 PLA 基聚合物共混物的互溶性。此外,该共混物的断裂伸长率高达 296%,是原始共混物的 10 倍,在加工过程中,二嵌段共聚物成功地抑制了分散相的聚结。同时,分散相粒子包裹在连续相中,表明双嵌段共聚物有效地乳化了界面层,提高了界面附着力。稳定的界面结构使其具有良好的力学性能。可以将该方法应用在填充剂改性复合材料的制备过程中,研究二嵌段共聚物能否改善纳米粒子团聚。

3.3 淀粉基共混

热塑性淀粉 (TPS) 是生物降解塑料工业中最具发展前景、价格合理的生物基可降解原料。S. Phattarateera 等^[53]在不添加任何增容剂的情况下,通过 TPS 复合和吹膜工艺成功地制备了 PLA/PBAT/TPS 复合材料。研究发现,复合材料部分相容,PLA 组分的加入提高了共混物的拉伸强度和模量,但牺牲了断裂伸长率。在生物降解性方面,TPS 的存在支持了土壤掩埋试验下的生物降解,而 PLA 的加入降低了降解率。淀粉基可降解材料与 PLA/PBAT 制备复合材料的性能很值得研究,可用来制备一种价格低廉的可降解复合材料,有一定的发展潜力。

4 协同增强增韧 PLA/PBAT 复合材料

无机粒子在多数共混体系中通常起到降低成本、异相成核或抗菌的作用,但实验中的无机粒子常为纳米粒子,容易发生团聚,导致无机粒子在共混体系中分布不均匀。反应性共混有利于增强体系的相容性,在保证体系相容性的前提下,通过反应对无机粒子进行改性,既解决了无机纳米粒子的分散不均,也实现了无机粒子异相成核作用,将有机反应性增容增韧与无机粒子促进结晶的作用结合起来,两者产生的协同效应使复合材料的整体性能得到提升。

王鑫^[54]在 PLA 和 PBAT 中引入 ADR 和羧基化多壁 CNTs。在反应性共混过程中形成以 CNTs 为骨架的支化共聚物,由于界面张力的作用使共聚物倾向于分散在 PLA/PBAT 复合材料的界面处,增加了界面粘合力 and 界面稳定性,提高 ADR 的增容效率,此外部分 CNTs 通过 ADR 连接后在 PBAT 中形成的纳米粒子网络 (NPs),能够更好地传递应力和阻止裂纹的发展和扩散,这两类分散情况不同的 CNTs 产生了显著的协同作用,实现了对复合材料强度和韧性的协同增强增韧效应。NPs 的增容作用和反应性共混相结合可以产生协同作用。P. Chaiwutthinan 等^[55]使用有机填料木纤维 (WF) 和无机填料硅灰石 (WT),将 PLA/PBAT/WF/WT 在双螺杆挤出机上熔融共混,然后在相同的工艺条件下制成球团注射成型。研究发现,所有复合材料的冲击强度、断裂伸

长和热稳定性均随填料用量的增加而降低,但拉伸模量和弯曲模量、拉伸和弯曲强度及吸水率均有所提高。WF 和 WT 的加入并没有提高复合材料的热稳定性,但增强了复合材料的生物降解性。C. N. Ludvik 等^[56]采用钠基膨润土水凝胶来分散纤维,制备了 PLA/PBAT/软木纤维/CaCO₃ 复合材料。研究发现复合样品具有良好的耐水性,纤维素的高拉伸强度有助于提高生物降解塑料的力学性能,同时保持复合材料良好的环境特性。该研究说明利用钠基膨润土将纤维素纤维均匀分散在可生物降解热塑性复合材料中是一种非常有效的方法。而且,该复合材料具有良好的防潮性能。A. L. P. de L. Freitas 等^[57]利用 MMT 和扩链剂 (CE) 对 PLA/PBAT 进行改性,CE 的加入导致 PLA/PBAT 复合材料的黏度增加,PLA 结晶度增加,分散相直径减小。MMT 的加入导致复合物的黏度增加和分散相直径减小。Zhou Yinghui 等^[58]采用熔融共混技术对纳米凹凸棒土 (AT) 进行改性。采用 E-BA-GMA 作为增容剂,通过环氧基团与羟基的相互作用将纳米颗粒与 PLA/PBAT 基体结合。研究表明,PLA/PBAT/AT 纳米复合材料比纯 PLA/PBAT 具有更高的热稳定性。在 PLA/PBAT/AT 三元复合体系中,AT 作为非均相成核剂,能够提高结晶温度。当 AT 含量较低 ($\leq 2.5\%$) 时,AT 纳米粒子能均匀分散在 PLA/PBAT 基体中,同时增强和增韧 PLA/PBAT 共混体,PLA/PBAT/2.5%AT 纳米复合材料具有良好的强度和韧性组合。而且该团队采用熔融共混技术^[59],以 E-BA-GMA 为增容剂,用羧基碳纳米管 (CNTs-COOH) 和 PBAT 对 PLA 进行改性。通过环氧基与羧基的相互作用将纳米 CNTs-COOH 粒子与 PLA/PBAT 基体结合。研究表明,纳米 CNTs-COOH 能同时提高 PLA 的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度和热稳定性。PLA/CNTs-COOH 的玻璃化转变温度随着 CNTs-COOH 含量的增加而升高。结果表明,PLA/PBAT/0.5%CNTs-COOH 纳米复合材料具有良好的强度和韧性。

5 展望

经过对近几年 PLA, PBAT 的研究发现,熔融共混法仍是 PLA/PBAT 复合材料制备中最常用的工艺方法,而 3D 打印技术也因其工艺简单被很多课题组利用来制备复合材料,静电纺丝技术可以应用于抗菌复合材料的制备,也可以在这些技术的基础上,通过使用另一种工艺方法来二次加工以提高复合材料的性能。在填充剂改性增韧 PLA/PBAT 复合材料中,根据无机纳米粒子和天然产物填充剂在复合材料中的作用不同,可以生产性能各异的高分子产品。例如,使用无机 HA 和具有抗菌性能的有机填充剂可以制成人工骨材料,利用复合材料负载天然药物。PLA/PBAT 复合材料的抗菌实验较少,该方向也是 PLA/PBAT 研究的较好方向。

目前无机纳米粒子/反应性增容协同作用来增韧增容复合材料将会是未来的一个趋势,它实现纳米粒子的增强和异相成核作用,将有机反应性增容增韧与无机粒子增强、促进结晶的作用结合起来,两者产生的协同效应使材料的综合性能得到进一步提升。淀粉基可降解生物材料与 PLA/PBAT 共混制备复合材料,可以降低生产成本,进而促进可降解材料的大范围使用。可以预见在全球禁塑的大环境下,PLA/PBAT 类复合材料在日常生活和医疗卫生等方面将被广泛使用。

参考文献

- [1] 张缓缓. 原位 FTIR 研究自成核及成核剂对聚乳酸结晶行为的影响 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
Zhang Huanhuan. In situ FTIR study of autonucleation and the effect of nucleating agents on the crystallization behavior of polylactic acid[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [2] 姚禹国, 等. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2017, 16(3): 15-18.
Yao Yuguo, et al. Journal of Zhejiang Textile and Garment Vocational and Technical College, 2017, 16(3): 15-18.
- [3] Wang Xin, et al. Composites, 2019. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107028.
- [4] Deng Yixin, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018. doi:10.1007/s10924-018-1256-x.
- [5] 刘斐, 等. 塑料科技, 2019, 47(11): 59-64.
Liu Fei, et al. Plastics Technology, 2019, 47(11): 59-64.
- [6] Zhang Tongying, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020. doi:10.1002/app.49071.
- [7] Liu Tong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109044.
- [8] 况军. 工程塑料应用, 2018, 46(3): 1-6.
Kuang Jun. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 1-6.
- [9] 金泽枫. 增韧增强聚乳酸 3D 打印材料的制备及打印工艺研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
Jin Zefeng. Preparation and printing technology of toughened and reinforced polylactic acid 3D printing material[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [10] Khatsee S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, doi:10.1002/app.46486.
- [11] Malinowski R, et al. Materials, 2020. doi:10.3390/ma13051068.
- [12] Iuliano A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020. doi:10.1002/app.48462.
- [13] 梁多平, 等. 复合材料学报, 2014, 31(3): 569-577.
Liang Duoping, et al. Journal of Composite Materials, 2014, 31(3): 569-577.
- [14] Yao Qianru, et al. Polymer International, 2019. doi:10.1002/pi.5953.
- [15] 宋志勇, 等. 包装工程, 2020, 41(15): 142-148.
Song Zhiyong, et al. Packaging Engineering, 2020, 41(15): 142-148.
- [16] 褚奇, 等. 钻井液与完井液, 2016, 33(4): 47-50.
Zhu Qi, et al. Drilling Fluids & Completion Fluids, 2016, 33(4): 47-50.
- [17] 周志斌, 等. 高校化学工程学报, 2016, 30(6): 1411-1418.
Zhou Zhibin, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(6): 1411-1418.
- [18] Ebrahim J D, et al. Polymer, 2015, 76: 295-306.
- [19] 张沛宇, 等. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2020, 46(1): 93-100.
Zhang Peiyu, et al. Journal of Zhejiang University: Agriculture & Life Sciences, 2020, 46(1): 93-100.
- [20] Shi Nan, et al. Advanced Materials Research, 2012, 602-604: 768-771.
- [21] Shi Xuetao, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(4): 550-560.
- [22] Teamsinsungvon A, et al. Polymer Science, 2017, 59(3): 384-396.
- [23] Rocha Daniel Belchior, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(35): 46660.
- [24] Urquijo J, et al. European Polymer Journal, 2017, 93: 545-555.
- [25] Jalali Dil E, et al. European Polymer Journal, 2016: 187-197.
- [26] Scaffaro R, et al. Materials, 2020. doi:10.3390/ma13040983.
- [27] Correa Juan P, et al. Journal of Renewable Materials, 2016, 4(4): 258-265.
- [28] Sheng Xiang, et al. Polymer Testing, 2020. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106211.
- [29] Girdthep S, et al. European Polymer Journal, 2016, 82: 244-259.
- [30] Nofar M, et al. Polymer, 2016, 98: 353-364.
- [31] Wattanachai P, et al. Journal of Nanomaterials, 2020. doi:10.1155/2020/8040517.
- [32] Zormy N C P, et al. Polymers, 2019. doi:10.3390/polym12010038.
- [33] Dou Qiang, et al. Materials, 2016, doi:10.3390/ma9050393.
- [34] Xu Chong, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(6): 1273-1284.
- [35] 王亮, 等. 工程塑料应用, 2007, 35(8): 5-8.
Wang Liang, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(8): 5-8.
- [36] He Hezhi, et al. Materials, 2020. doi:10.3390/ma13092094.
- [37] 王国振, 等. 塑料工业, 2020(7): 11-14.
Wang Guozhen, et al. China Plastics Industry, 2020(7): 11-14.
- [38] Zhang Rong, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 25(4): 1335-1341.
- [39] Zhao Jili, et al. Polymer Bulletin, 2019. doi:10.1007/s00289-019002942-5.
- [40] Ai Xue, et al. Polymer Engineering & Science, 2019, doi:10.1002/pen.24927.
- [41] 辜婷, 等. PLA/PBAT/E51 共混物的制备及流变性能 [C]// 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 M:

- 高分子共混与复合体系,2017.
- Gu Ting, et al. Preparation and rheological energy of PLA/PBAT / E51 mixture [C]//Summary of Chinese Chemical Society 2017 —Theme M:Polymer Mixing and Composite System,2017.
- [42] Kilic N T, et al. Polymer Engineering and Science,2020, 60(2):398–413.
- [43] Qiu Shuo, et al. Food Chemistry,2021.doi:10.1016/j.foodchem.2020.127487.
- [44] Wu Hongwu, et al. Polymers,2019.doi:10.3390/polym11111747.
- [45] 陈烜.高韧性、高耐热形变温度 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究[D].海口:海南大学,2017.
- Chen Xuan. Preparation and performance of PLA/PBAT mixing with high toughness and high heat resistance temperature[D]. Haikou:Hainan University,2017.
- [46] Paula A P, et al. Journal of Environmental Polymer Degradation, 2018,26(1):1–12.
- [47] Wang Bo, et al. e-Polymers,2020,20(1):39–54.
- [48] Lyu Yang, et al. Composites Science and Technology,2020, doi:10.1016/j.compscitech.2020.108399.
- [49] Juliana M F S, et al. Polymer Testing,2020.doi:10.1016/j.polymeresting.2020.106889.
- [50] Jin Yujuan, et al. Journal of Polymer Engineering,2017, 38(3):223–229.
- [51] Ding Yue, et al. Polymer Degradation and Stability,2018, 147(1):41–48.
- [52] Ding Yue, et al. European Polymer Journal,2019,118:45–52.
- [53] Phattarateera S, et al. Key Engineering Materials,2020, 861(9):170–175.
- [54] 王鑫.纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 不相容共混物相形态调控及机理研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
- Wang Xin. Phase morphology regulation and mechanism of PLA/PBAT incompatible mixtures with nanoparticles/reactive capacity enhancement[D]. Wuhan:Hubei University of Technology,2020.
- [55] Chaiwutthinan P, et al. Journal of Applied Polymer Science,2019, doi:10.1002/app.47543.
- [56] Ludvik C N, et al. Journal of Polymers & the Environment, 2007,15(4):251–257.
- [57] Fretas A L P L, et al. Polymer Testing,2017,62:189–195.
- [58] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2017.doi:10.1016/j.polymeresting.2017.03.007.
- [59] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing,2018.doi:10.1016/j.polymeresting.2018.03.044.

(上接第 147 页)

- [12] 葛燕梅,董信,王彦林.阻燃成炭剂二甲基硅氧基双笼环磷酸酯的合成[J].精细化工,2014,31(11):1390–1393.
- Ge Yanmei, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antflaming charring agent dimethicone double cage phosphate[J]. Fine Chemicals,2014,31(11):1390–1393.
- [13] 刘生鹏,殷祥,何文平,等.新型环三磷腈衍生物的合成及表征[J].武汉工程大学学报,2018,40(3):254–258.
- Liu Shengpeng, Yin Xiang, He Wenping, et al. Synthesis and characterization of a novel cyclotriphosphazene derivative[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2018,40(3):254–258.
- [14] 王世杰,杨珂珂,王彦林.阻燃剂4-膦酰杂笼状亚磷酸酯的合成及应用[J].塑料,2018,47(1):29–31,35.
- Wang Shijie, Yang Keke, Wang Yanlin. Synthesis and application of flame retardant 4-phosphono heteroaryl cage phosphite[J]. Plastics,2018,47(1):29–31,35.
- [15] 张璇.磷腈化合物的合成及其阻燃性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- Zhang Xuan. Study on the synthesis of phosphazenes and their flame retardant properties[D]. Shanghai:Donghua University,2014.

(上接第 156 页)

- [13] 陈青,宫大军,魏伯荣,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2011,44(2):30–34.
- Chen Qing, Gong Dajun, Wei Borong, et al. Epoxy resin modified carboxyl-terminated nitrile rubber insulating material[J]. Insulating Materials,2011,44(2):30–34.
- [14] 石敏先,黄志雄,酆亚铭,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(2):47–50.
- Shi Minxian, Huang Zhixiong, Li Yaming, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2008,24(2):47–50.
- [15] 岳丹,贾鲲鹏,文茂,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能[J].中国胶粘剂,2014,23(12):9–12.
- Yue Dan, Jia Kunpeng, Wen Mao, et al. Structures and properties of CTBN momified epoxy resin[J]. China Adhesives,2014, 23(12):9–12.