

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.007

# 1,4-环己烷二甲醇改性 PBAT 共聚酯的合成及性能

葛铁军<sup>1,2</sup>, 王美元<sup>1,2</sup>, 尚祖明<sup>3</sup>, 俞利生<sup>3</sup>, 刘啸凤<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学塑料工程研究中心, 沈阳 110142; 2. 辽宁省高分子材料合成加工专业技术创新中心, 沈阳 110142;

3. 康辉新材料科技有限公司, 沈阳 115005)

**摘要:** 为提高降解塑料聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯(PBAT)的力学性能、热性能及加工性能,在 PBAT 的分子链中引入 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)单体,采用熔融缩聚法,制备了一系列不同 CHDM 含量的新型聚对苯二甲酸-co-己二酸环己烷二甲酯/对苯二甲酸-co-己二酸丁二酯(PBCAT)。采用傅里叶变换红外光谱仪、液固两用核磁共振仪对共聚酯进行结构表征;利用乌氏黏度计、万能电子拉伸机、差示扫描量热仪、维卡软化点测试机、接触角测量仪分别测试了共聚酯的黏均分子量、力学性能、热性能和亲水性。结果表明,随着 CHDM 物质的量的增加,PBCAT 共聚酯的熔点和结晶温度均呈现先降低后升高的趋势,熔点由 136 °C 降至 114 °C,然后升至 123 °C,结晶温度由 90 °C 降至 46 °C,然后升至 61 °C,结晶度下降。当 PBCAT 共聚酯的黏均分子量可达 126 075 g/mol,水接触角均小于 90°,材料具有良好的亲水性能。当 CHDM 物质的量占醇总量的 25% 时,PBCAT 共聚酯综合性能最好,拉伸强度为 20.74 MPa,与 PBAT 相比,提升了 17%,且该共聚酯结晶度小,熔融温度较 PBAT 降低了 7.4 °C,维卡软化点达到 127.4 °C。

**关键词:** 聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯;共聚改性;1,4-环己烷二甲醇

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0044-07

## Synthesis and properties of 1,4-cyclohexanedimethanol modified PBAT copolyester

GE Tiejun<sup>1,2</sup>, WANG Meiyuan<sup>1,2</sup>, SHANG Zuming<sup>3</sup>, YU Lisheng<sup>3</sup>, LIU Xiaofeng<sup>1,2</sup>

(1. Plastic Engineering Research Center, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Liaoning Polymer Material Synthesis and Processing Professional Technology Innovation Center, Shenyang 110142, China;

3. Comfort New Material Technology Co., Ltd., Shenyang 115005, China)

**Abstracts:** In order to improve the mechanical, thermal, and processing properties of degradable plastic poly (terephthalic acid)/butylene adipate (PBAT), 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) was introduced into the molecular chains of PBAT. A series of new types of poly (terephthalic acid co adipate cyclohexanedimethanol)/terephthalic acid co butylene adipate (PBCAT) with different contents of CHDM were prepared by melt polycondensation. The structure of copolyesters was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy and liquid-solid dual purpose nuclear magnetic resonance spectroscopy. The viscosity average molecular weight, mechanical properties, thermal properties, and hydrophilicity of copolyesters were tested using an ubbelohde viscometer, a universal electronic stretching machine, a differential scanning calorimeter, a Vicat softening point testing machine, and a contact angle measuring instrument. The experimental results show that as the mole of CHDM increases, the melting point and crystallization temperature of PBCAT copolyester show a trend of first decreasing and then increasing. The melting point decreases from 136 °C to 114 °C, then increases to 123 °C, the crystallization temperature decreases from 90 °C to 46 °C, and then increases to 61 °C, and the crystallinity decreases. When the average molecular weight of PBCAT copolyester can reach 126 075 g/mol, and the water contact angle is less than 90°, the material has good hydrophilicity. When amount of substance of CHDM accounts for 25% of the total alcohol content, PBCAT copolyester has the best comprehensive performance, with a tensile strength of 20.74 MPa, which is increased by 17% compared to PBAT. Moreover, the crystallinity of this copolyester is small, the melting temperature is reduced by 7.4 °C compared to PBAT, and the Vicat softening point reaches 127.4 °C.

**Keywords :** polyterephthalic acid/butylene glycol adipate ; copolymerization modification ; 1,4-cyclohexanedimethanol

**基金项目:** 辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关计划项目 (辽科发[2022]41 号), 2022 年度辽宁省科技创新平台建设计划项目 (辽科发[2022]36 号)

**通信作者:** 葛铁军, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成加工与改性研究

**收稿日期:** 2023-11-06

**引用格式:** 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.

传统不可降解塑料的大量使用产生了废弃物,给环境造成了严重污染,这与国家绿色可持续发展的理念背道而驰<sup>[1]</sup>。因此,各种新型可生物降解材料的开发与研究受到了广泛关注。其中脂肪族聚酯主链柔顺,且含有易水解的酯键,在微生物作用下通过酶的催化很容易降解成水和二氧化碳。目前,脂肪族聚酯作为环境友好材料成为世界各国研究的热点之一<sup>[2,3]</sup>。

脂肪族聚酯具有优异的可生物降解性,而芳香族聚酯拥有优异的力学性能和加工性能,脂肪族-芳香族共聚酯因其结合了二者的优良特性,成为绿色环保材料研究的热点<sup>[4-8]</sup>。聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯(PBAT)是一种典型的脂肪族-芳香族共聚酯,具备聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)优异的力学性能和较好的耐热性,以及聚己二酸丁二酯(PBA)良好的降解性,在生物可降解聚酯材料研究中很有价值,是市场应用较为广泛的降解材料之一<sup>[9-12]</sup>。

然而,PBAT在力学性能和热性能等方面存在不足,因此,需对PBAT进行一系列的改性,来拓宽其应用范围。PBAT改性通常采用共混改性的方法<sup>[13-15]</sup>,但共混改性通常具有材料间相容性差的缺点,从而导致材料的力学性能下降。共聚改性可以有效解决共混改性带来的问题,但针对PBAT进行共聚改性的研究目前较少<sup>[16-18]</sup>。葛铁军等<sup>[19]</sup>在PBAT分子链上引入1,4-环己烷二甲酸(CHDA),拉伸强度较于纯样提升了1.7倍;Zhang等<sup>[20]</sup>通过酯化缩聚制备了聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯/PBAT嵌段共聚物,制得的共聚物具有良好的热稳定性,拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均有提升。以上研究表明,从PBAT分子链的结构入手,在共聚过程中引入刚性链段从而制备新型共聚酯,为提升PBAT材料的性能提供了新途径。

前人采用1,4-环己烷二甲酸做了改性研究,而1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是一种环状脂肪族二元醇,具有1,4-位羟基取代基和脂肪族环,其结构对称且具有较好的热稳定性<sup>[21-24]</sup>。其中,分子结构中环己基具有一定刚性,可用于改善共聚酯的热稳定性和力学性能<sup>[25]</sup>。且二元醇较于二元酸更活泼,利于反应进行,CHDM相比CHDA价格更便宜,在经济上有一定优势。

笔者采用熔融缩聚的方法,在PBAT的合成过程中加入CHDM共聚单体,在PBAT主链中引入环

己基刚性基团,合成了一种新型共聚酯聚对苯二甲酸-co-己二酸环己烷二甲酯/对苯二甲酸-co-己二酸丁二酯(PBCAT)。研究了CHDM含量对共聚酯黏均分子量、热性能、力学性能及亲水性等性能的影响。CHDM的引入改变了PBAT的骨架结构、降低了PBAT的结晶度,赋予共聚酯更好的力学性能、热性能及加工性能等。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

对苯二甲酸(PTA)、己二酸(AA)、1,4-丁二醇(BDO)、CHDM:纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;

钛酸四丁酯(TBT)、辛酸亚锡[Sn(Oct)<sub>2</sub>]、1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

恒温数显油浴锅:DF-101S,河南巩义予华仪器有限公司;

电热恒温干燥箱:KQ-300DE,昆山市超声仪器有限公司;

实验室微型真空泵:2XZ-2B,上海力辰科技有限公司;

实验室注塑机:WZS10D,上海新硕精密机械有限公司;

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

液固两用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)仪:500MHZv,瑞士布鲁克科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q-200,美国TA公司;

维卡软化点试验机:RHWK-300,江苏维科特仪器仪表有限公司;

万能电子试验机:DF-101S,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

乌氏黏度计:C522-1835 0.8,上海申立玻璃仪器销售有限公司;

接触角测量仪:JC2000E9,上海中辰数字技术设备有限公司。

### 1.3 PBCAT共聚酯的合成

采用分步酯化法,投料比见表1。反应一:分别取PTA,BDO和CHDM加入三口烧瓶;反应二:在另一三口烧瓶中加入AA,BDO和CHDM。两步反应中的酸均取0.2 mol,酸醇物质的量比皆为1:1.4,使

用TBT为催化剂,加入量为二元酸质量的0.75%,反应温度为200℃,在氮气氛围保护下反应8h。酯化反应结束后,将反应一、二酯化后产物混合均匀,使用 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ 作为缩聚催化剂,加入量为二元酸总质量的0.75%。温度为250℃,氮气氛围下预缩聚2h,再升高温度至260℃,真空条件下缩聚6h,得到一系列PBCAT共聚酯,制备过程如图1所示。

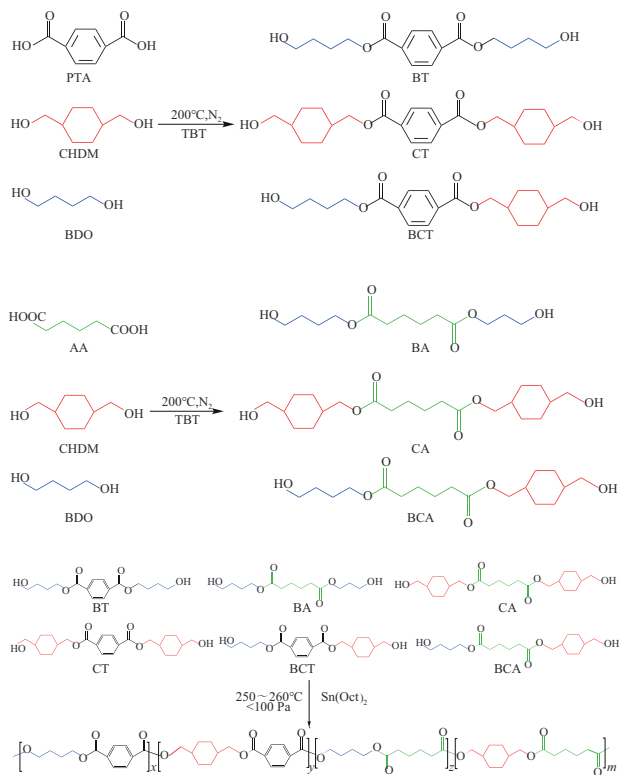


图1 PBCAT合成路线图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of PBCAT

表1 酯化反应单体投料的物质的量

Tab. 1 Amount of substance of monomer feed in esterification reaction

| Samples        | $n(\text{CHDM}):n(\text{BDO})$ | CHDM  | BDO   | PTA | AA  |
|----------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|
| 1 <sup>#</sup> | 10:90                          | 0.028 | 0.252 | 0.2 | 0.2 |
| 2 <sup>#</sup> | 15:85                          | 0.042 | 0.238 | 0.2 | 0.2 |
| 3 <sup>#</sup> | 20:80                          | 0.056 | 0.224 | 0.2 | 0.2 |
| 4 <sup>#</sup> | 25:75                          | 0.070 | 0.210 | 0.2 | 0.2 |
| 5 <sup>#</sup> | 30:70                          | 0.084 | 0.196 | 0.2 | 0.2 |

#### 1.4 结构表征及性能测试

FTIR测试:按照GB/T 6040-2019测试,使用衰减全反射法(ATR),测试范围4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ;

<sup>1</sup>H-NMR测试:取15 mg样品,常温下以氘代氯

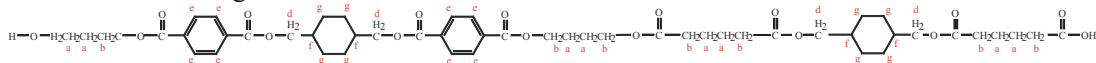


图3 PBCAT分子式

Fig. 3 Molecular formula of PBCAT

仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,溶解4h,采用固液两用核磁共振仪进行测试;

DSC测试:按照GB/T 19466.3-2004测试,在氮气氛围下,升温速率10℃/min,温度上限为230℃,下限为-50℃;

黏均分子量测定:将样品溶于苯酚:四氯乙烷(3:2)混合溶剂中,浓度为5 g/L。随后参照安超等<sup>[26]</sup>所述的黏均分子量计算方法进行计算;

维卡软化点测定:按照GB/T 1633-2000测试,使用10 N力,升温速率为120℃/h;

拉伸强度测试:按照GB/T 1040-2018测试,拉伸速率为50 mm/min;

水接触角测定:按照GB/T 30693-2014测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚酯红外光谱分析

图2为PBCAT红外光谱图。由图2可知,2 915  $\text{cm}^{-1}$ 处为环己烷上饱和碳氧键的伸缩振动;1 710  $\text{cm}^{-1}$ 处为PBCAT酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动;1 580~1 410  $\text{cm}^{-1}$ 区域为苯环骨架的伸缩振动;1 250  $\text{cm}^{-1}$ 处对应酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,以上的吸收峰表明样品中含有酯基;1 027  $\text{cm}^{-1}$ 处为环己烷碳骨架的伸缩振动;728  $\text{cm}^{-1}$ 处振动峰对应己二酸链段与丁二醇链段中四个及以上亚甲基相连时所产生的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动。红外谱图分析表明,合成的PBCAT共聚酯基本符合分子设计。

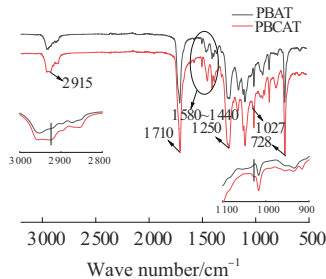


图2 PBCAT红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PBCAT

### 2.2 共聚酯核磁共振氢谱分析

合成了一系列不同单体摩尔质量比的共聚酯PBCAT,分子式见图3。

图4为PBCAT核磁共振氢谱图。由图4可知: $\delta=7.26$ 处对应溶剂氘代氯仿;在 $\delta=8.09$ 处,出现了e

吸收谱带,它对应于苯环上的4个H原子的共振吸收; $\delta=1.97$ 为环己烷与主链相连的次甲基上氢(f处)的化学位移;在 $\delta=1.66$ 和 $\delta=1.25$ 处,可见g吸收谱带,对应环己烷上亚甲基氢的位移; $\delta=4.37, 4.30$ 和 $4.14$ 处是对苯二甲酸丁二醇酯链段中与酯基直接相连的亚甲基上b处氢的化学位移;同时, $\delta=4.02$ 和 $\delta=3.89$ 处的吸收谱带是与环己烷相连的亚甲基上d处氢的化学位移; $\delta=2.32$ 处为与己二酸链段中与羰基直接相连的亚甲基上c处氢的化学位移; $\delta=1.52\sim 1.80$ 处是与己二酸链段中与羰基间接相连、丁二醇链段中与酯基间接相连亚甲基上a处氢的化学位移。结合红外结果,可以推断合成的共聚酯基本符合分子设计。

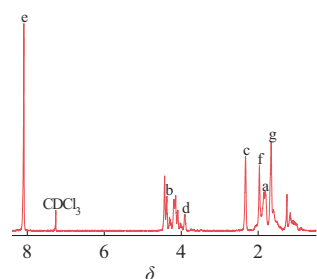
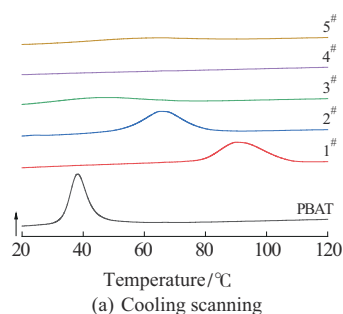


图4 PBCAT核磁共振氢谱图

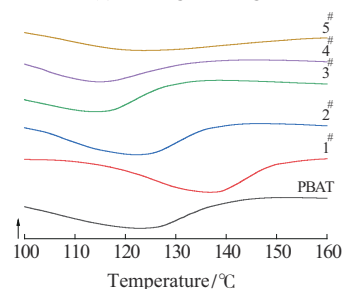
Fig. 4  $^1\text{H}$  spectra of PBCAT

### 2.3 共聚酯DSC结果分析

图5为PBAT和PBCAT共聚酯在 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率下的DSC一次降温 and 二次升温曲线,其熔点( $T_m$ )及熔融焓( $\Delta H_m$ )等热力学数据列于表2。



(a) Cooling scanning



(b) Secondary heating scanning

图5 PBAT和PBCAT的DSC曲线图

Fig. 5 DSC curves of spectra of PBAT and PBCAT

表2 PBAT及PBCAT聚酯DSC热力学数据

Tab. 2 DSC Thermodynamic data of PBAT and PBCAT polyester

| Samples        | $T_m/^\circ\text{C}$ | $T_c/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $X_c/\%$ |
|----------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------|
| PBAT           | 122.5                | 38.1                 | 18.9                                      | 23.2                                      | 8.4      |
| 1 <sup>#</sup> | 136.5                | 90.2                 | 20.5                                      | 12.6                                      | 6.9      |
| 2 <sup>#</sup> | 121.7                | 65.6                 | 22.3                                      | 14.7                                      | 6.7      |
| 3 <sup>#</sup> | 114.6                | 46.2                 | 16.7                                      | 9.3                                       | 6.6      |
| 4 <sup>#</sup> | 115.1                | —                    | 20.6                                      | —                                         | —        |
| 5 <sup>#</sup> | 122.7                | 61.3                 | 15.0                                      | 9.3                                       | 4.9      |

Note:  $T_c$  is crystallization temperature,  $\Delta H_c$  is crystallization enthalpy,  $X_c$  is crystallinity

结合图5与表2可知,当CHDM与BDO物质的量比为10:90时,结晶温度由纯PBAT的 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,随着CHDM含量的进一步提高,结晶温度逐渐下降。这是因为CHDM的加入破坏了PBCAT分子链的规整性,使得PBCAT分子链柔韧性降低刚性增加,阻碍了分子链的运动,减弱了PBCAT的结晶能力,不利于结晶过程的进行,说明CHDM的加入不利于PBCAT结晶。当CHDM与BDO物质的量比为25:75时,几乎看不到结晶峰;当CHDM含量继续增加时,分子规整性提高,但由于CHDM的对称性不如PTA,所以PBCAT结晶度低于PBAT。

此外,PBCAT的熔点随CHDM物质的量的增加呈先减小再增大的趋势,其熔点由 $136\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $114\text{ }^\circ\text{C}$ ,然后升至 $123\text{ }^\circ\text{C}$ 。原因在于改性共聚酯分子中CHDM部分代替了BDO,与PTA发生共聚,呈饱和态的大体积CHDM结构单元的加入,破坏了PBCAT分子链的对称性和规整性,使其运动受阻;当CHDM含量较低时,共聚酯中分子链的柔性较大而刚性较小,分子链遭到破坏的程度较低;继续增加CHDM的含量,共聚酯分子链的刚性继续增强,分子链的规整性提高,共聚酯熔点也随CHDM含量增加而升高。

### 2.4 共聚酯黏均分子量分析

表3为经黏度测试后,通过计算得到的各PBCAT共聚酯样品特性黏度( $[\eta]$ )及黏均分子量( $M_v$ )数据。从表3可以看出,随着CHDM含量的增加,PBCAT共聚酯的特性黏度和黏均分子量呈现出先增大后减小的趋势。当CHDM的含量较低时,合成的PBCAT的黏均分子量较小。随着CHDM的含量增加,越来越多的单体参与聚合反应,使得聚合度增大,聚合物的链段逐渐增长,因此PBCAT的分子量增大。而CHDM的含量进一步增大时,体系中

表3 黏度法测试数据

Tab. 3 Viscosity method test data

| Samples        | $[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ | $\bar{M}_w/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|----------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| PBAT           | 3.47                                     | 139 260                                      |
| 1 <sup>#</sup> | 1.94                                     | 68 638                                       |
| 2 <sup>#</sup> | 2.40                                     | 88 913                                       |
| 3 <sup>#</sup> | 2.62                                     | 98 727                                       |
| 4 <sup>#</sup> | 3.20                                     | 126 075                                      |
| 5 <sup>#</sup> | 2.63                                     | 99 508                                       |

的CHDM过量,其刚性环己烷结构阻碍了聚合物链段的运动,从而使聚合物的链增长终止,因此PBCAT的分子量下降。

### 2.5 维卡软化点分析

图6为PBAT及PBCAT的维卡软化点。由图6可以看出,随着CHDM含量的逐步提高,共聚酯的维卡软化温度由108.6℃先升高至127.4℃,然后再降低至122.9℃。当分子链段结构中引入CHDM后,刚性增强、分子间作用力增加,共聚酯的软化点升高;当CHDM过量时,分子链规整度下降,结晶性能变差,因此维卡软化温度降低。

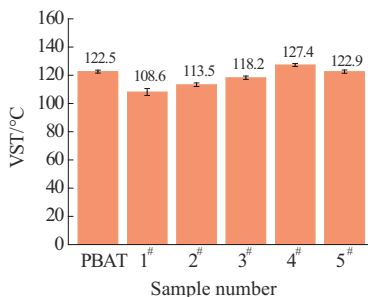


图6 PBAT及PBCAT维卡软化点

Fig. 6 Vicat softening point of PBAT and PBCAT

### 2.6 共聚酯力学性能分析

PBAT的拉伸强度为17.7 MPa,断裂伸长率为860%。图7为同等测试条件下PBCAT的力学性能。从图7可以看出,随着刚性基团引入量的增大,拉伸强度逐渐升高,当CHDM与BDO物质的量比为25:75时,拉伸强度达到最大值,为20.74 MPa。当CHDM含量继续增加时,其分子链段运动能力减弱,拉伸强度下降。断裂伸长率首先呈现降低的趋势,这是由于己二酸环己烷二甲酯/对苯二甲酸环己烷二甲酯链段在整个分子链段中的比例较小时,刚性基团不足以抵抗柔性链段的影响,断裂伸长率较高;随着CHDM含量的增加,刚性增强,共聚酯分子量柔性下降,因此断裂伸长率降低。当CHDM与BDO物质的量比超过25:75时,链段中的己二酸环

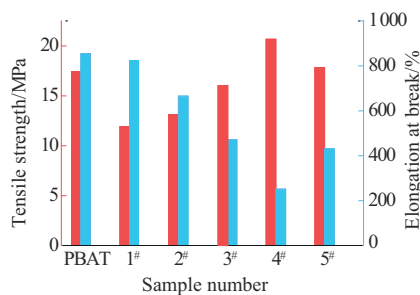


图7 PBAT及PBCAT拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of PBAT and PBCAT

己烷二甲醇/对苯二甲酸环己烷二甲醇酯链段的长度增大,对聚酯韧性减弱效果小于因结晶度下降对聚酯性能产生的影响,因此断裂伸长率升高。

### 2.7 共聚酯水接触角分析

图8为不同CHDM含量的PBCAT共聚酯水接触角的对比图,表4为水接触角随时间变化的具体数值。由表4可知,PBAT和由不同CHDM含量所制备的PBCAT共聚酯的水接触角均小于90°,且PBCAT共聚酯的水接触角均小于PBAT。随着CHDM含量的增大,PBCAT的接触角整体呈现先逐渐增大后减小的趋势,这是由于当CHDM含量较低时,所制备得到的PBCAT共聚酯的分子量较低,聚合物链段中亲水基团较多,如端羧基和端羟基,导致共聚酯具有亲水性,水接触角较小。结合上述对PBAT的黏均分子量分析可知,当CHDM的含量提高,共聚酯分子量提高,分子链段增长从而使端羧基和端羟基这样的亲水基团减少,导致水接触角变大,材料趋向于疏水性。随着CHDM含量进一步增加,过量的刚性环己烷结构妨碍了聚合物链段的运动,共聚酯的分子链段不再继续增长或增长速率变缓,使得体系中亲水性的端羧基和端羟基基团增

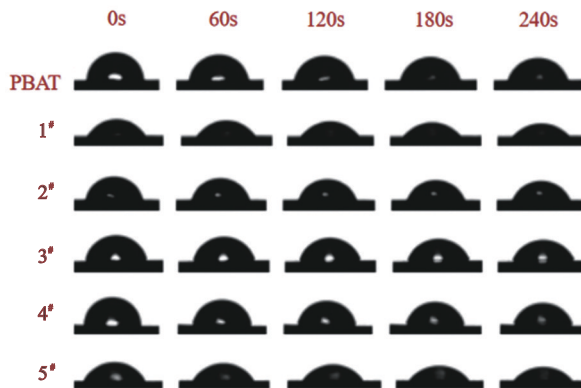


图8 PBAT及PBCAT的水接触角

Fig. 8 Water contact angle of PBAT and PBCAT

加,导致水接触角变小,材料更加亲水。

表4 PBAT及PBCAT水接触角数据

Tab. 4 PBAT and PBCAT water contact angle data

| Samples        | 0 s | 60 s | 120 s | 180 s | 240 s |
|----------------|-----|------|-------|-------|-------|
| PBAT           | 89° | 85°  | 84°   | 83°   | 80°   |
| 1 <sup>#</sup> | 58° | 54°  | 52°   | 50°   | 46°   |
| 2 <sup>#</sup> | 81° | 77°  | 74°   | 71°   | 69°   |
| 3 <sup>#</sup> | 82° | 79°  | 77°   | 75°   | 73°   |
| 4 <sup>#</sup> | 89° | 83°  | 80°   | 77°   | 74°   |
| 5 <sup>#</sup> | 64° | 60°  | 56°   | 52°   | 48°   |

### 3 结论

通过熔融缩聚,利用CHDM部分替代PBAT中的BDO,成功制备了PBCAT共聚酯。研究表明PBCAT具有较低结晶度,随着CHDM物质的量增加,熔点和结晶温度均呈现先下降后上升的趋势;CHDM的加入使材料具有一定的耐热性;同时CHDM对PBAT的力学性能具有增强作用,且PBCAT具有良好的亲水性,水接触角均小于90°。当CHDM与BDO物质的量比为25:75时,PBCAT综合性能最好,其拉伸强度为20.74 MPa,与PBAT相比,提升了17%;该共聚酯结晶度小,熔融温度较PBAT降低了7.4℃,维卡软化点达到127.4℃。研究结果对PBAT分子链的研究具有指导意义,为设计、合成和开发新型聚酯材料提供了新的方向。

### 参考文献

- [1] 张玉萍,肖光洋,王丹,等.可降解塑料的降解机理及影响降解过程的因素[J].绿色包装,2021(11):17-21.  
ZHANG Yuping, XIAO Guangyang, WANG Dan, et al. The degradation mechanism of degradable plastics and the factors affecting the degradation process[J]. Green Packaging, 2021(11):17-21.
- [2] PIOTR R, ROBERT B, BADLARA H, et al. Environmental degradation of polyester blends containing atactic poly(3-hydroxybutyrate). Biodegradation in soil and ecotoxicological impact[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(11):3 125-3 131.
- [3] BALSAMO V, NEWMAN D, GOUVEIA L, et al. Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends[J]. Polymer, 2006, 47(16):5 810-5 820.
- [4] WITT U, MULLER J R, DEVKWER D W. Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance[J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1997, 5(2):81-89.
- [5] Rychter P, Kawalec M, Sobota M, et al. Study of aliphatic-aromatic co polyester degradation in sandys oil and its ecotoxicological impact[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(4):839-847.
- [6] ABOU-ZEID D M, MULLER R J, DECKWER W D. Biodegradation of aliphatic homopolyesters and aliphatic-aromatic co polyesters by anaerobic microorganisms[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5):1 687-1 697.
- [7] AJIOKA M, SUIZU H, HIGUCHI C, et al. Aliphatic polyesters and their co-polymers synthesized through direct condensation polymerization[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1-3): 137-143.
- [8] JACQUEL N, SAINT-LOUP R, PASCAULT J P, et al. Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications[J]. Polymer, 2015, 59: 234-242.
- [9] MOHANTY S, NAYAK S K. Aromatic-aliphatic poly(butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite: Influence of organic modification on structure and properties[J]. Polymer composites, 2010, 31(7):1 194-1 204.
- [10] HERRERA R, FRANCO L, RODRIGUEZ-GALAN A, et al. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(23):4 141-4 157.
- [11] HE S R, Li C, SUN H, et al. Polyethylene and biodegradable microplastics modulate the bioavailability and morphology of soil cadmium and arsenic: insights into transformation mechanisms[J]. 2013, 21(4):893-901.
- [12] 周承伟, 张玉, 吴智华. 填充复合材料PBAT的降解性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(9):63-66.  
ZHOU Chengwei, ZHANG Yu, WU Zhihua. Study on degradation properties of filled PBAT composite[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(9):63-66.
- [13] LEE W C, AKASHI M, KIMURA Y, et al. Synthesis and enzymatic degradability of an aliphatic/aromatic block copolyester: poly(butylene succinate)-multi-poly(butylene terephthalate) [J]. Macromolecular Research, 2017, 25(1):1-9.
- [14] MORELLI L C, BELGACEM N, BRETAS S E R, et al. Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(34). DOI.10.1002/app.43678.
- [15] NAGATA M, KIYOTSUKURI T, MINAMI S, et al. Biodegradability of poly(ethylene terephthalate) copolymers with poly(ethylene glycol)s and poly(tetramethylene glycol) [J]. Polymer international, 1996, 39(2):83-89.
- [16] 王鑫, 石敏, 余晓磊, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混改性聚乳酸(PLA)高性能全生物降解复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11):1 897-1 909.  
WANG Xin, SHI Min, YU Xiaolei, et al. High Performance and fully biodegradable poly(lactic acid) (PLA) composites modified by poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): A review[J]. Materials Reports, 2019, 33(11):1 897-1909.
- [17] 潘小虎, 李乃祥, 王雪盼, 等. 聚己二酸丁二醇-聚对苯二甲酸丁二醇酯扩链改性研究[J]. 合成技术及应用, 2021, 36(2): 1-5, 62.  
PAN Xiaohu, LI Naixiang, WANG Xuepan, et al. Study on modification of PBAT by chain extension[J]. Synthetic Technology & Application, 2021, 36(2):1-5, 62.

- [18] 欧阳春平,卢昌利,郭志龙,等.聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)合成工艺技术研究进展与应用展望[J].广东化工,2021,48(6):47-48.
- OUYANG Chunping, LU Changli, GUO Zhilong, et al. Prospection about Application and Research Progress of Synthesis Technology of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(6):47-48.
- [19] 葛铁军,张杨.1,4-环己烷二甲酸对PBAT的共聚改性[J].塑料,2023,52(3):161-165,171.
- GE Tiejun, ZHANG Yang. Copolymerization modification of PBAT by 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid[J]. Plastics, 2023, 52(3):161-165, 171.
- [20] ZHANG W, WANG Q, WANG G, et al. Synthesis and characterization of bio-based poly(ethylene2,5-furandicarboxylate)-b-poly(butyleneadipate-co-terephthalate) copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(34):1-9.
- [21] 张敏,来水利,宋洁,等.1,4-环己烷二甲醇对可生物降解聚酯PBS的共聚改性[J].高等学校化学学报,2008(6):1 243-1 246.
- ZHANG Min, LAI Shuli, SONG Jie, et al. Copolymerization and modification of biodegradable poly(butylene succinate) by 1,4-CHDM[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008(6): 1 243-1 246.
- [22] 于浩森,陈延明,王立岩,等.1,4-环己烷二甲醇改性聚对苯二甲酸丁二酯共聚酯的合成及结晶性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(8):7-11.
- YU Haomiao, CHEN Yanming, WANG Liyan, et al. Synthesis and crystallization properties of 1,4-cyclohexanedimethanol modified polybutylene terephthalate copolyester[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(8):7-11.
- [23] 李庆男,张建,李晶,等.1,4-环己烷二甲醇改性PBT共聚酯的热性能研究[J].合成技术及应用,2020,35(1):7-11.
- LI Qingnan, ZHANG Jian, LI Jing, et al. Study on thermal properties of PBT copolyester modified with 1,4-cyclohexane dimethanol [J]. Synthetic Technology & Application, 2020, 35(1):7-11.
- [24] 任明利.1,4-环己烷二甲醇改性聚酯的合成工艺研究[J].石油化工技术与经济,2011,27(2):52-56.
- REN Mingli. Study on synthesizing process of modified polyester with 1,4-cyclohexanedimethanol[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2011, 27(2):52-56.
- [25] KIM Y Y, HEO K, KIM K W, et al. Time-resolved synchrotron X-ray scattering studies on crystallization behaviors of poly(ethylene-terephthalate) co polymers containing 1,4-cyclohexylenedimethylenes[J]. Macromolecular Research, 2014, 22:194-202.
- [26] 安超.聚对苯二甲酸-癸二酸丁二醇酯的合成及改性研究[D].太原:中北大学,2021.
- AN Chao. Study on the synthesis and modification of polybutylene terephthalate[D]. Taiyuan: Central North University, 2021.

---

#### (上接第43页)

- [24] WU H, TANG B, WU P. Preparation and characterization of anti-fouling  $\beta$ -cyclodextrin/polyester thin film nanofiltration composite membrane[J]. Journal of membrane science, 2013, 428: 301-308.
- [25] MBULI B S, NXUMALO E N, MHLANGA S D, et al. Development of antifouling polyamide thin-film composite membranes modified with amino-cyclodextrins and diethylamino-cyclodextrins for water treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(8). DOI:10.1002/app.40109.
- [26] YU Z, PAN Y, HE Y, et al. Preparation of a novel anti-fouling  $\beta$ -cyclodextrin-PVDF membrane[J]. RSC Advances, 2015, 5(63): 51 364-51 370.
- [27] 黄健平,罗严,奚旦立.添加 $\beta$ -CD剂的PVDF/PMMA共混超滤膜制备及性能研究[J].膜科学与技术,2010,30(4):8-13.
- HUANG Jianping, LUO Yan, XI Danli. Preparation and properties of PVDF/PMMA blend UF membrane with additive  $\beta$ -cyclodextrine[J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(4):8-13.