

交联剂对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT性能的影响

毛清国¹, 李雪¹, 张佰城², 黄兆阁², 郑雨欣²

(1. 辽宁宝来生物能源有限公司, 辽宁盘锦 124100; 2. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 聚酯-聚碳酸酯共聚物(PPC-P)作为一种新兴材料,具有良好的发展前景,但目前对其的研究较少,因此选用PPC-P脆性材料进行性能优化,希望拓展材料的应用市场。将PPC-P与不同比例的聚丁二酸丁二酯(PBS)和聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)进行共混后确定最佳共混比,后添加过氧化二异丙苯(DCP)进行改性。考察了PPC-P/PBS/DCP和PPC-P/PBAT/DCP共混物的冲击断面形貌、流变性能、力学性能和热性能。结果表明,PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT最佳共混比选定为80/20,拉伸强度分别为36.9 MPa和35.4 MPa,断裂伸长率分别为117%和144%。差示扫描量热分析仪数据中两个玻璃化转变温度互相靠近,两种聚合物之间产生了增容作用。DCP加入后,PPC-P/PBAT和PPC-P/PBS复合材料的拉伸强度均有提高,PPC-P/PBAT复合材料复数黏度随DCP含量增大上升幅度较小,有利于加工应用。红外光谱图中1 160 cm⁻¹和1 050 cm⁻¹处的C—O—C不对称和对称弯曲振动峰变弱,验证PPC-P分子链中的β碳发生交联。综上所述,PPC-P/PBS/DCP复合材料综合力学性能更佳,适合玩具模型的生产制造;PPC-P/PBAT/DCP复合材料加工黏度更低,有利于在吹膜包装领域的应用。

关键词: 聚酯-聚碳酸酯共聚物;交联;热学性能;流变

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0146-07

Effect of crosslinking agent on properties of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT copolymer

MAO Qingguo¹, LI Xue¹, ZHANG Baicheng², HUANG Zhaohe², ZHENG Yuxin²

(1. Liaoning Baolai Bioenergy Co., Ltd., Panjin 124100, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : Polyester-polycarbonate copolymer (PPC-P), as a new material, has a good development prospect, but there is little research on it at present. Therefore, PPC-P brittle material was selected for performance optimization, hoping to expand the application market of the material. PPC-P was blended with different proportions of polybutylene succinate (PBS) and polybutylene terephthalate adipate (PBAT) to determine the optimal blending ratio, and then modified by adding diisopropylbenzene peroxide (DCP). The impact section morphology, rheological properties, mechanical and thermal properties of PPC-P/PBS/DCP and PPC-P/PBAT/DCP blends were investigated. The results show that the optimum blending ratio of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT is 80/20, the tensile strength is 36.9 MPa and 35.4 MPa, and the tensile elongation at break is 117% and 144%, respectively. The two glass transition temperatures in differential scanning calorimetry data are close to each other, and there is a compatibilizing effect between the two polymers. After addition of DCP, the tensile strength of PPC-P/PBAT and PPC-P/PBS composites can be improved, and the complex viscosity of PPC-P/PBAT composites increases slightly with the increase of DCP content, which is conducive to processing and application. C—O—C asymmetry and symmetric bending vibration peaks at 1 160 cm⁻¹ and 1 050 cm⁻¹ in the infrared spectra are weakened, which verified the cross-linking of β-carbon in the PPC-P molecular chain. In summary, PPC-P/PBS/DCP composite material has better comprehensive mechanical properties and is suitable for the production of toy models. PPC-P/PBAT/DCP composite materials have lower processing viscosity, which is conducive to the application in the field of blown film packaging.

Keywords : polyester-polycarbonate copolymer ; crosslinking ; thermal property ; rheology

通信作者: 郑雨欣,在读硕士研究生,主要研究方向为高分子材料分子设计及其可控制备技术

收稿日期: 2024-03-03

引用格式: 毛清国,李雪,张佰城,等. 交联剂对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 146-152.

MAO Qingguo, LI Xue, ZHANG Baicheng, et al. Effect of crosslinking agent on properties of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 146-152.

为应对气候变化及产生的一系列问题,中国政府提出了实现2030年碳达峰,2060年碳中和的目标。降低二氧化碳(CO_2)浓度,实现碳循环是应对环境问题重要组成部分。聚酯-聚碳酸酯共聚物(PPC-P)是由 CO_2 、环氧丙烷和邻苯二甲酸酐进行本体聚合合成的,可以将无机 CO_2 转变为有机聚合物固定在碳链上,实现 CO_2 的可循环利用^[1-2]。同时,作为生物可降解材料,因降解发生在酶或微生物的作用下,对环境无毒无害,为减轻石油基塑料造成的环境污染问题提供了解决方案^[3-4]。PPC-P是一种硬而脆的材料,拉伸强度约为35 MPa,拉伸断裂伸长率在4%左右^[5],应用范围受到很大限制。

聚合物共混是解决PPC-P力学性能差、熔点低等问题的最经济的方法之一,它可在不牺牲生物降解性的情况下提高性能。聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)具有良好延展性、耐热性和加工性能,同时其降解速度快并且残留少,常用作农业覆盖物的可降解材料^[6-8]。目前,PBAT与聚(L-丙交酯)(PLLA)的共混物已得到深入研究^[9-11],但PBAT与这些聚合物在分子水平上不相容使得难以开发出高质量材料。PBAT/聚乳酸(PLA)基共混物目前主要应用于复合材料包装应用,用来生产超薄薄膜等。

聚丁二酸丁二酯(PBS)是通过琥珀酸与1,4-丁二醇直接酯化^[12]或生物合成^[13]而获得的。PBS具有线性分子链和低分子量,相对黏度低,较PBAT分子结构更为规则^[14]。PBS因其良好的生物降解性能、加工性能和力学性能而受到广泛关注^[15],其力学性能与传统聚烯烃相似,具有良好的拉伸强度以及适中的刚度和硬度^[16]。PBS已被用于多个领域,包括生物医学、食品包装、农业和汽车^[17]。

在实际加工应用中,热塑性塑料两相之间共混改性互不相容^[18],除共混改性外,改善PPC-P共混物力学特性的另一种方法是在高温成型和加工阶段使用交联剂^[19-20]。过氧化物作为一类常见的交联剂,包括过氧化二异丙苯(DCP)^[21]、过氧化苯甲酰^[22]等。Tang等^[23]等选择DCP作为交联剂参与PLA与腰果酚的反应,随着DCP含量的增加,更多的腰果酚接枝到PLA链上,从而使PLA链的移动更加自由,力学性能有所改善。

笔者首先确定了PPC-P/PBS及PPC-P/PBAT的配比,后利用交联剂DCP对PPC-P共混物进行改性,通过差示扫描量热(DSC)法、动态热机械(DMA)

仪等分析了PPC-P共混物的热力学性能,扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了共混物的交联情况。对PPC-P进行交联及共混改性可以开发具有不同性能的可生物降解的共混物,从而满足特定应用的要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPC-P:玻璃化转变温度(T_g)为46 °C,山东联创股份有限公司;

PBS:TH803S, T_g 为-33.7 °C,新疆蓝山屯河聚酯有限公司;

PBAT:0625, T_g 为-29.8 °C,金晖兆隆高新科技股份有限公司;

DCP:工业级,中国石化上海高桥石油化工有限公司。

1.2 仪器及设备

电热鼓风干燥箱:101-1A,天津市泰斯特仪器有限公司;

转矩流变仪:RM-200C,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

平板硫化机:湖州东方机械有限公司;

电子拉力试验机:GT-TCS-2000,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司;

悬臂梁冲击试验机:GT-7045-MDH,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司;

旋转流变仪:ARES G2,东莞高铁科技股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204F1,德国耐驰仪器公司;

动态力学分析(DMA)仪:EPluxor 500 N,德国耐驰仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):Regulus8100,日本日立公司;

FTIR仪:Nicolet IS10,美国赛默飞公司。

1.3 复合材料制备

PPC-P,PBAT和PBS在60 °C的干燥箱中干燥6 h,PPC-P/PBAT及PPC-P/PBS共混比分别为90:10,80:20,70:30,60:40和50:50,DCP为变量。在转矩流变仪配备的密炼机中密炼,温度为145 °C,转速为50 r/min,填充系数0.85。密炼后在平板硫化机进行预热(温度145 °C、时间7 min)、热压(温度145 °C、压力10 MPa、时间5 min)、冷压(温度25 °C、压力10 MPa、时间3 min)制备标准试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 拉伸性能按 GB/T1040.2-2022 测试,采用 1BA 型试样,拉伸速度为 10 mm/min;冲击性能采用无缺口试样,按 GB/T 1843-2008 执行,冲击摆锤采用 2.75 J。

(2) 共混物流变性能使用小振幅振荡剪切 (SAOS) 进行动态测量,采用平行板模式,板直径为 25 mm,间隙为 2 mm,温度为 145 ℃。在线性黏弹性区(0.1%应变)中在 0.01 ~ 100 Hz 的频率范围内实现动态频率扫描测试。

(3) T_g 和熔融温度(T_m)采用 DSC 测试,氮气气氛,样品质量 8 mg 左右,样品从 20 ℃升温至 160 ℃。升温速率为 10 ℃/min。

(4) 黏弹性采用 DMA 测试,温度范围为-60 ~ 80 ℃。

(5) SEM 分析:在 10 kV 电压下进行观察,表面喷金处理 2 min,观察拉伸断面 2 000 倍下的形貌。

(6) FTIR 分析:将样品在 160 ℃平板硫化机上压成薄膜进行测试,扫描次数为 64 次,分辨率为 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 共混比对 PPC-P/PBS 和 PPC-P/PBAT 性能影响

力学性能是生产加工过程中最为直观的体现,直接关系到不同材料应用范围。PPC-P/PBS 和 PPC-P/PBAT 共混物力学性能见表 1。PPC-P 是一种硬而脆材料,实测拉伸强度约为 38.7 MPa,拉伸断裂伸长率仅为 4.1%。进行共混加工后,复合材料的拉伸强度呈下降趋势,而拉伸断裂伸长率随 PBS 和 PBAT 含量的增加而增大。PPC-P/PBS 共混物相较于 PPC-P/PBAT 共混物的拉伸强度和冲击强度更高,质量配比为 80/20 时冲击强度可达 33.7 kJ/m^2 ,原因可能是 PBS 分子量更高且分子结构中不含苯环。

PPC-P/PBAT 共混比为 80/20 时,复合材料的拉伸断裂伸长率和冲击强度均有明显提高,分别达到

表 1 PPC-P/PBS 和 PPC-P/PBAT 共混物力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT blends

Sample	Ratio	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
PPC-P/ PBS	90/10	37.4±1.5	77±2.0	26.2±1.2
	80/20	36.9±2.1	117±1.7	33.7±0.7
	70/30	36.1±1.2	128±3.1	32.5±1.0
	60/40	33.4±1.7	94±2.7	36.0±1.3
	50/50	31.4±2.3	87±4.6	28.4±1.7
PPC-P/ PBAT	90/10	36.7±1.1	87±3.4	24.3±0.5
	80/20	35.4±0.9	144±2.8	29.7±1.4
	70/30	31.0±2.0	121±2.3	30.3±2.0
	60/40	28.2±2.8	112±1.9	28.9±0.9
	50/50	24.4±3.7	104±3.0	28.7±1.1

了 144% 和 29.7 MPa,拉伸强度相较于 PPC-P 仅有轻微降低。针对 PPC-P/PBS 复合材料,其质量共混比 80/20 和 70/30 时均可达到较好的性能。

2.2 PPC-P/PBS 和 PPC-P/PBAT 的 DSC 分析

热分析在材料的研究和选择、热力学和动力学 的研究上作为一种重要的分析手段。图 1 为 PPC-P, PBS 和 PBAT 及共混物的二次升温曲线。图 1 中没有看到结晶峰,表明 PPC-P 为非结晶聚合物,其 T_g 和 T_m 分别为 50.9 ℃和 141.2 ℃。共混物的升温曲线中有 2 个 T_g ,说明 PPC-P/PBS 及 PPC-P/PBAT 在热力学上是不相容的。PPC-P, PBS 和 PBAT 及其共混物的热性能数据见表 2。

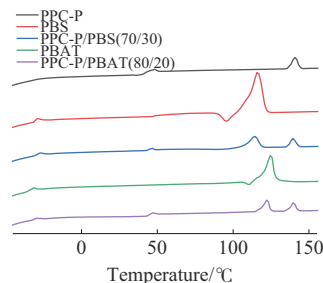


图 1 PPC-P, PBS 和 PBAT 及其共混物的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of PPC-P, PBS, PBAT and their blends

表 2 PPC-P, PBS 和 PBAT 及其共混物的热性能数据

Tab. 2 Thermal performance data of PPC-P, PBS and PBAT and their blends

Sample	PPC-P			PBS			PBAT		
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PPC-P	50.9	141.2	18.3	—	—	—	—	—	—
PBS	—	—	—	-28.1	114.1	56.7	—	—	—
PPC-P/PBS	48.1	139.9	14.9	-27.4	112.7	19.5	—	—	—
PBAT	—	—	—	—	—	—	-31.4	124.9	28.2
PPC-P/PBAT	48.8	140.3	13.0	—	—	—	-30.9	121.7	15.1

Note: ΔH_m is enthalpy of melting.

与纯PPC-P相比,添加PBS及PBAT组成的二元共混物的 T_g 有所降低,PPC-P相的 T_g 分别降低了2.8℃和2.1℃,并且共混物两相 T_g 之间相互靠近。这说明两种聚合物之间产生了增容作用,PBAT和PBS对PPC-P的非晶态区产生了影响^[24],共混物熔融焓的降低也印证了这一观点。共混相的加入使聚合物链的纠缠结构增加从而减小了聚合物链之间的空间。

2.3 DCP用量对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT复合材料性能影响

2.3.1 DCP用量对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT力学性能影响

下面的分析讨论中,PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT两者的共混比均为80/20。表3为DCP用量对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT共混物力学性能影响。

表3 DCP用量对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT共混物力学性能影响
Tab. 3 Effects of DCP content on physical properties of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT blends

Sample	Ratio	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
PPC-P/PBS/DCP	80/20/0.01	43.3±2.7	136±2.7	33.2±1.8
	80/20/0.03	48.1±1.5	160±3.0	37.3±2.2
	80/20/0.05	46.7±2.9	151±2.3	37.8±2.9
	80/20/0.1	42.7±3.0	135±3.1	45.6±3.1
	80/20/0.3	40.4±2.8	92±2.5	42.7±2.2
PPC-P/PBAT/DCP	80/20/0.01	40.1±3.2	154±2.1	30.8±1.2
	80/20/0.03	42.0±4.1	168±2.7	36.2±0.8
	80/20/0.05	41.3±3.6	193±1.9	38.4±1.1
	80/20/0.1	40.8±2.9	147±3.0	37.8±0.6
	80/20/0.3	38.2±2.7	127±4.3	38.2±1.0

从表3数据可以看出,DCP作为交联剂,改善了组分间的界面相容性,使PPC-P共混物的力学性能得到增强,拉伸强度、拉伸断裂伸长率随着DCP含量的增加均表现出先增大后减小的趋势,冲击强度趋势则几乎与DCP含量成正比。

对于PPC-P/PBS材料,当DCP添加量为0.03%时,拉伸强度和拉伸断裂伸长率分别达到48.1 MPa和159.5%,为本组实验最高数据。而对于PPC-P/PBAT材料,当DCP添加量为0.05%时,综合性能达到最佳,拉伸断裂伸长率和冲击强度可达到192.5%和38.4 MPa。

PPC-P/PBS/DCP的拉伸强度和冲击强度高于PPC-P/PBAT/DCP,但拉伸断裂伸长率相应较低,这主要是由于PBS和PBAT的分子链结构不同。PBS分子链相对规整,分子链间的作用力大,有利于支撑外力,使分子链有足够的机会发生取向和变形,

但由于限制了分子链变形,会导致断裂伸长率降低。

2.3.2 复合材料断面微观形貌分析

采用SEM观察拉伸试样的断裂面,如图2所示。由图2可知,DCP含量高,则材料的交联密度高,试样断裂面变得光滑,这与前面力学性能结果相一致。原因是DCP在PPC-P和PBS、PBAT之间发生交联及支化反应,形成了庞大的交联网络结构,使共混物相容性变好,界面结合力增加,有利于转移界面应力,提高力学性能。

PPC-P/PBAT/0.05DCP比PPC-P/PBS/0.03DCP的断面更加粗糙,表明两相间界面结合力更强,相之间的联系更紧密。力学性能结果表明,PPC-P/PBS/0.03DCP和PPC-P/PBAT/0.05DCP在各自体系中交联效果最好,材料的综合力学性能达到最佳。

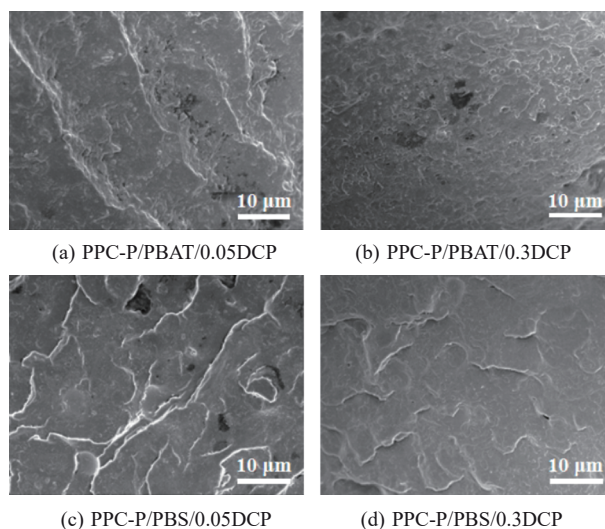


图2 DCP改性PPC-P/PBAT和PPC-P/PBS共混物冲击断面SEM图
Fig. 2 SEM images of impact sections of DCP modified PPC-P/PBAT and PPC-P/PBS blends

2.3.3 复合材料DMA分析

动态力学分析的结果如图3所示,添加DCP的PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT共混物的储能模量(E')有所上升(图3a),25℃下PPC-P/PBS/0.03DCP的 E' 达到1 518 MPa,PPC-P/PBAT/0.05DCP的 E' 达到1 916 MPa,分别提升了30 MPa和194 MPa。由于DMA振幅较小,DCP对 E' 的影响不如对拉伸性能的影响显著^[25]。

图3b为PPC-P及其共混物的损耗角正切($\tan\delta$)随温度升高的变化。由 $\tan\delta$ 曲线可知,PPC-P的 T_g 约为52.3℃,共混和使用交联剂均会使PPC-P共混物的 T_g 有所降低。经过DCP改性后 T_g 下降幅度更

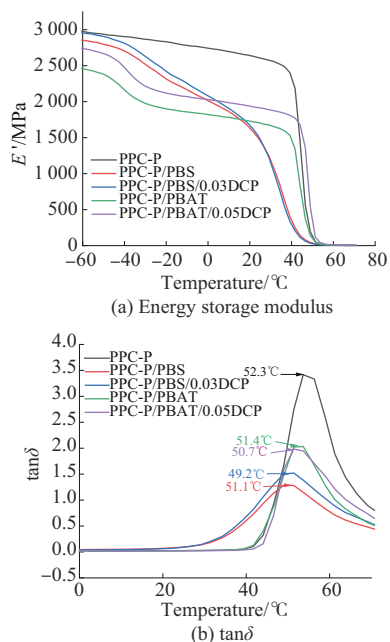


图3 DCP改性PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT的DMA曲线

Fig. 3 DMA curves of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT modified by DCP 为明显,一方面是因为DCP与PPC-P和PBS,PBAT发生交联反应导致两相的 T_g 相互靠近,另一方面是因为在DCP的结构中有两个甲基,与PPC-P的相互作用较弱,作为抗塑剂发挥作用。

2.3.4 复合材料的流变性能

图4为不同DCP含量下PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT的流变行为随频率的变化曲线。从图4a~图4d可以观察到,添加DCP后共混物的储能模量(G')和损耗模量(G'')有所增加,并且随着DCP添加量的上升,共混物的 G' 和 G'' 逐渐增大,PPC-P/PBAT相对

于PPC-P/PBS的 G' 和 G'' 更高。模量的增加是由于加入DCP后形成了交联网络结构,从而增强了共混物的熔体弹性^[26]。

图4e、图4f分别为PPC-P/PBS/DCP和PPC-P/PBAT/DCP共混物在145 °C时的Han图。PBS和PBAT的加入降低了共混物的斜率,表明共混物的非均质性增强。非均质性增强表明共混物内部的物理关联增加,需要大量的能量来改变非均质程度^[27]。低频下,经DCP改性的相关曲线更接近交线,表明有伪固体类趋势产生,曲线末端未穿过交叉线,是由于DCP的增塑效应导致的^[28]。

共混物的复数黏度(η^*)随频率的增加而减小,在频率范围内表现出剪切变稀的行为^[29],如图4g、图4h所示。PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT相较于纯PPC-P, η^* 明显下降,有利于材料的实际加工应用。从图中可以看出,PPC-P/PBS的 η^* 随DCP含量的增大上升明显,更易受DCP含量的影响。加入DCP后,共混物复数黏度增加,表明并证实了PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT共混物中的交联网络结构的存在。

2.3.5 复合材料红外光谱图分析

对改性前后PPC-P及其共混物的化学结构进行表征,样品的FTIR光谱如图5所示。2 940 cm^{-1} 附近的弱吸收峰可归因于C—H拉伸振动。1 730 cm^{-1} 处出现的强吸收峰是由C=O基团的拉伸振动引起的。1 160, 1 050 cm^{-1} 处的强吸收峰为C—O—C的不对称和对称弯曲振动峰。在1 130 cm^{-1} 处的弱峰是一 CH_3 的伸缩振动^[30]。

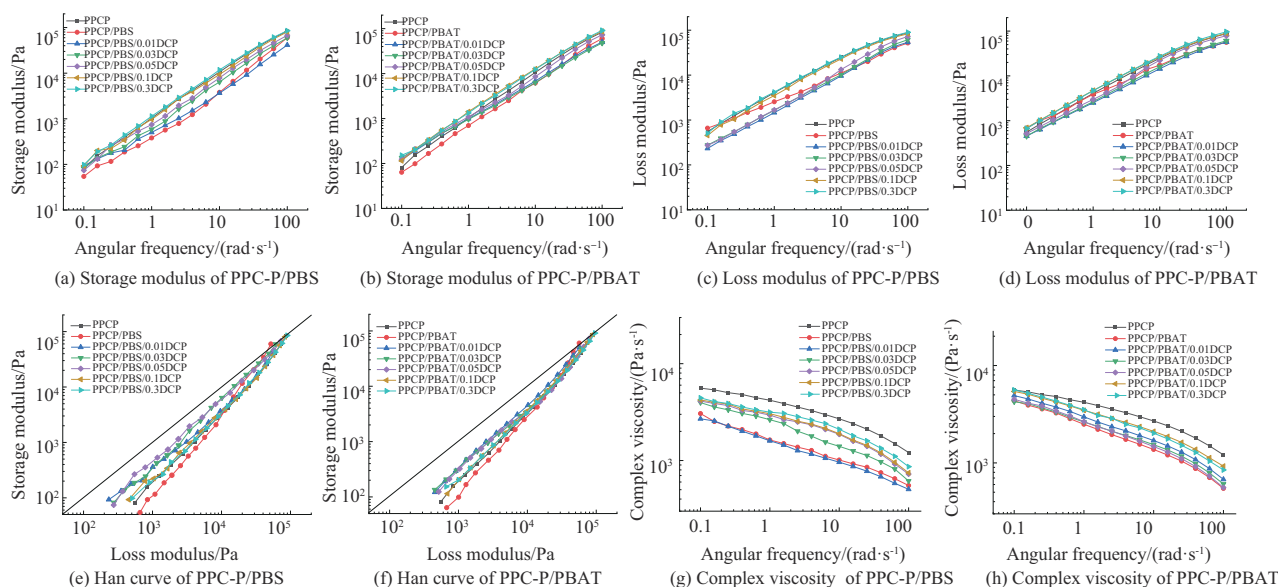


图4 DCP改性PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT的流变性能曲线

图4 Rheological curves of PPC-P/PBS and PPC-P/PBAT modified by DCP

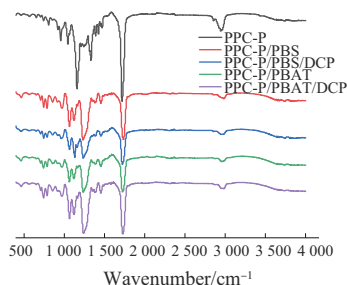


图5 PPC-P及其共混物的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PPC-P and its blends

将PPC-P分别与PBS和PBAT共混后, 1730 cm^{-1} 处峰值变弱,原因是PBS和PBAT的C=O含量较低。添加DCP后,在 1160 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处的峰值较PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT变弱,这可能是因为PPC-P分子链中的 β 碳发生交联所致(图

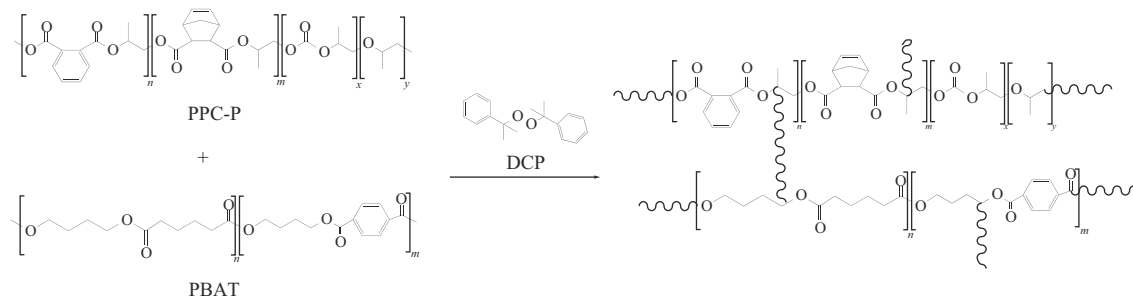


图6 交联剂DCP引发反应示意图(以PPC-P/PBAT共混物为例)

Fig. 6 Schematic diagram of reaction induced by crosslinker DCP (taking PPC-P/PBAT blend as an example)

3 结论

采用熔融共混法制备了PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT共混物,确定共混比为80/20时达到最佳后,以DCP作为交联剂改性,分别研究了DCP对PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT力学性能、热性能和流变性能的影响。

(1) 通过力学性能结果发现,PPC-P/PBS/0.03DCP和PPC-P/PBAT/0.05DCP拉伸断裂伸长率分别达到160%和193%,拉伸强度分别达到48.1 MPa和41.3 MPa,综合性能达到最佳。

(2) 动态力学和流变学分析表明,在添加DCP后模量有所上升,PPC-P/PBAT/0.05DCP的模量上升更大,并且复数黏度随DCP含量增大上升幅度较小,黏弹性增加。在实际生产过程中,黏弹性增加将有利于材料的生产与加工,更好地在包装、配件等方面应用。

(3) 由于PPC-P中 β 碳较多,因此适合使用DCP进行改性,FTIR光谱在 1160 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处的峰值变弱,验证了交联反应的发生。

6)。在 1130 cm^{-1} 处的弱峰峰值变强,是由于添加DCP从而引入了一 CH_3 。

2.3.6 DCP交联反应机理

以PPC-P/PBAT为例阐述了DCP引发的交联反应如图6所示,在引发交联反应的过程中,同时也存在着支化和扩链反应。因此,DCP的加入有效增加了PPC-P/PBS和PPC-P/PBAT的分子量。

DCP受热分解形成自由基与高聚物中的 β 碳发生反应,生成化学键,最终形成聚合物交联网络结构。PPC-P中的 β 碳较多,可以很好地与自由基结合并与其他高聚物交联,是一种较为理想的材料。随着DCP含量的增加,交联密度同步增大,从适度交联转向过度交联,导致了力学性能产生先上升后下降趋势,这与力学性能结果一致。

(4) 综上所述,PPC-P/PBS/DCP更适合作为玩具模型的生产原料,而PPC-P/PBAT/DCP复合材料则有利于在吹膜包装领域的应用。

参考文献

- [1] LIANG J, WANG S, WU C, et al. A new biodegradable CO_2 -based poly (ester-co-carbonate): Molecular chain building up with cross-linkable domain[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2023, 69. DOI: 10.1016/j.jcou.2023.102403.
- [2] WANG W, YE S, LIANG J, et al. Architecting branch structure in terpolymer of CO_2 , propylene oxide and phthalic anhydride: an enhancement in thermal and mechanical performances[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(5):462–468.
- [3] GARCÍA-DEPRAECT O, BORDEL S, LEBRERO R, et al. Inspired by nature: Microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life-cycle-engineered products. Biotechnol[J]. Biotechnology Advances, 2021, 53. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107772.
- [4] ANUGRAHWIDYA R, ARMYNAH B, TAHIR D. Bioplastics starch-based with additional fiber and nanoparticle: characteristics and biodegradation performance: A review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29:3 459–3 476.
- [5] 樊从笑, 梁嘉欣, 叶淑娴, 等. 不同序列结构的二氧化碳/环氧丙烷/邻苯二甲酸酐三元共聚物的可控合成及性能研究[J]. 高分子

- 学报,2022,53(5):497-504.
- FAN Congxiao, LIANG Jiabin, YE Shuxian, et al. Controllable synthesis and performance study of carbon dioxide/epichlorohydrin/phthalic anhydride ternary copolymers with different sequence structures[J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 53(5):497-504.
- [6] FERREIRA F, CIVIDANES L, GOUVEIA R, et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate) -PBAT based composites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59:E7-E15.
- [7] ZHANG M, JIA H, WENG Y, et al. Biodegradable PLA/PBAT mulch on microbial community structure in different soils[J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2019, 145. DOI: 10.1016/j.ibiod.2019.104817.
- [8] SOUZA P, SOMMAGGIO L, MARIN-MORALES M, et al. PBAT biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using allium cepa, lactuca sativa and HepG2/C3A cell culture[J]. *Chemosphere*, 2020, 256. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126985.
- [9] 张佰城, 郑雨欣, 许珂, 等. PLA/PBAT 复合材料增容增塑的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(12):165-169.
- ZHANG Baicheng, ZHENG Yuxin, XU Ke, et al. Research progress on compatibilization and plasticization of PLA/PBAT composite materials[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2023, 51(12): 165-169.
- [10] 李美, 李玉富. 硅藻土负载 ZnO 制备及填充 PLA/PBAT 复合材料性能[J]. *塑料*, 2024, 53(1):92-97.
- LI Mei, LI Yufu. Preparation and properties of PLA/PBAT composite materials filled with ZnO loaded with diatomaceous earth[J]. *Plastics*, 2024, 53(1):92-97.
- [11] COIAI S, DI LORENZO M L, CINELLI P, et al. Binary green blends of poly(lactic acid) with poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and their nanocomposites[J]. *Polymers*, 2021, 13(15). DOI: 10.3390/polym13152489.
- [12] RAFIQAH S, KHALINA A, HARMAEN A, et al. A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate) [J]. *Polymers*, 2021, 13(9). DOI:10.3390/polym13091436.
- [13] PENNACCHIO A, VENTORINO V, CIMINI D, et al. Isolation of new cellulase and xylanase producing strains and application to lignocellulosic biomasses hydrolysis and succinic acid production bioresour[J]. *Technology*, 2018, 259:325-333.
- [14] TOKIWA Y, CALABIA B, UGWU C, et al. Biodegradability of plastics[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10: 3 722-3 742.
- [15] GIGLI M, FABBRI M, LOTTI N, et al. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 75:431-460.
- [16] FEDERICO B, HARRISON D L R, CHIARA S, et al. Preparation and characterization of new bioplastics based on polybutylene succinate (PBS) [J]. *Polymers*, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051212.
- [17] 马志蕊, 尹甜, 蒋志魁, 等. PBS 及其复合膜的制备及应用研究进展[J]. *中国塑料*, 2023, 37(10):24-33..
- MA Zhirui, YIN Tian, JIANG Zhikui, et al. Research progress on the preparation and application of PBS and its composite films[J]. *China Plastics*, 2023, 37(10):24-33.
- [18] HE M, ZHOU J, ZHANG H, et al. Microcrystalline cellulose as reactive reinforcing fillers for epoxidized soybean oil polymer composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132 (36). DOI:10.1002/app.42488.
- [19] BAI J, PEI H, ZHOU X, et al. Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 143. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110198.
- [20] CHANG B, LI Y, WANG W, 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, 36:3 134-3 144.
- [21] 曹宏伟, 杨荣, 李锦春. 过氧化二异丙苯硫化制备增强耐热聚乳酸[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(7):58-65.
- CAO Hongwei, YANG Rong, LI Jinchun. Preparation of reinforced and heat-resistant polylactic acid by sulfurization of diisopropylbenzene peroxide[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(7):58-65.
- [22] 何和智, 刘必达, 薛斌. 自由基引发剂对 PLA/PBAT 共混物结构与性能的影响[J]. *塑料*, 2019, 48(6):1-5.
- HE Hezhi, LIU Bida, XUE Bin. Effects of free radical initiators on the structure and properties of PLA/PBAT blends[J]. *Plastics*, 2019, 48(6):1-5.
- [23] TANG H, ZHOU L, BIAN X, et al. Highly toughened poly (lactic acid) blends plasticized by cardanol in presence of dicumyl peroxide[J]. *Materials Letters*, 2022, 313(15). DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131777.
- [24] ARRUDA L C, MAGATON M, BRETAS R, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends[J]. *Polymer Testing*, 2015, 43:27-37.
- [25] JIANG W, GE X, ZHANG B, et al. Different influences of two peroxide initiators on structure and properties of poly(lactic acid) [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2020, 26(4): 452-460.
- [26] BORSIG E, VAN DUIN M, GOTSIS A D, et al. Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(1):200-212.
- [27] LI X, AI X, PAN H, et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018: 1-12.
- [28] FARIAS da Silva J, SOARES B. Epoxidized cardanol-based prepolymer as promising biobased compatibilizing agent for PLA/PBAT blends[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93. DOI:10.1016/j.polymer-testing.2020.106889.
- [29] DONG W, MA P, WANG S, et al. Effect of partial crosslinking on morphology and properties of the poly(β -hydroxybutyrate)/poly (d, l-lactic acid) blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(9):1 549-1 555.
- [30] WU Y, LI M, GAO H. Polymeric micelle composed of PLA and chitosan as a drug carrier[J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16:11-18.