

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.012

乙酰丙酮锌催化扩链增容PBAT类玻璃体

孙宝之, 刘家祺, 张靖淳, 刘可欣, 朱学栋

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 与传统塑料相比, 现有的聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)仍存在力学性能低、热稳定性和耐久性差的缺点。因此, 为了增强PBAT的综合性能, 利用乙酰丙酮锌催化环氧扩链剂ADR扩链增容PBAT类玻璃体, 研究了催化剂含量对PBAT类玻璃体化学结构、分子量、热性能、力学性能和水解降解性能的影响。结果表明, PBAT的端羧基和端羟基与ADR的环氧基之间存在相互作用。乙酰丙酮锌的催化介入可以有效促进ADR上的环氧基团开环, 导致生成大量交联支链结构和大量 β -羟基, 与PBAT上丰富的酯基之间发生酯交换反应, 从而形成了更致密的交联网络结构。乙酰丙酮锌可在一定程度上提高PBAT类玻璃体的分子量, 但降低了PBAT类玻璃体结晶温度和熔点。适量乙酰丙酮锌的加入可明显提升PBAT类玻璃体的力学性能, 当乙酰丙酮锌质量分数为0.1%时, PBAT类玻璃体拥有最好的耐久性和水解降解性, 在4次拉伸循环后仍能保持较高的断裂伸长率(684%)和拉伸强度(18.94 MPa)。

关键词: 乙酰丙酮锌; 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 环氧扩链剂ADR; 类玻璃体; 交联网络结构

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0082-07

Zinc(II) acetylacetonate catalyzed chain extension and compatibilization of PBAT vitrimers

SUN Baozhi, LIU Jiaqi, ZHANG Jingchun, LIU Kexin, ZHU Xuedong

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : Compared to traditional plastics, existing poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) products still exhibit weaker mechanical properties, thermal stability, and durability. Therefore, in order to enhance the comprehensive performance of PBAT products, the chain extension and compatibilization of epoxy chain extender ADR for PBAT vitrimers were catalyzed by zinc (II) acetylacetonate. The effects of catalyst contents on the chemical structure, molecular weight, thermal properties, mechanical properties and hydrolytic degradation properties of PBAT vitrimers were studied. The results indicate that there is an interaction between the carboxyl or hydroxyl end group of PBAT and the epoxy group of ADR. The catalytic intervention of zinc acetylacetonate can effectively promote the ring opening of epoxy groups on ADR, resulting in the formation of a large number of cross-linked branched chain structures and a large amount of β -Hydroxyl groups which undergo ester exchange reactions with the abundant ester groups on PBAT, forming a denser cross-linked network structure. Zinc acetylacetonate can increase the molecular weight of PBAT vitrimers to some extent, but reduce the crystallization and melting temperatures of PBAT vitrimers. Adding zinc(II) acetylacetonate in moderation can significantly improve the mechanical properties of PBAT vitrimers, when the mass fraction of zinc(II) acetylacetonate is 0.1%. The PBAT vitrimers has the best durability and hydrolysis degradation performances, and can still maintain a high elongation at break of 684% and good tensile strength of 18.94 MPa after four tensile cycles.

Keywords : zinc(II) acetylacetonate ; poly(butyleneadipate-co-terephthalate) ; epoxy chain extender ADR ; vitrimers ; cross-linked network structure

在当今社会, 塑料因其便捷、经济和多功能的特性而成为日常生活和工业发展不可或缺的一部分^[1]。然而, 传统塑料所带来的环境污染和生态破

坏问题迫切需要解决^[2]。作为一种解决方案, 可生物降解塑料, 特别是聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT), 展现出了环保的潜力, 能够在微生物作用

通信作者: 朱学栋, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为催化剂反应工程

收稿日期: 2024-03-27

引用格式: 孙宝之, 刘家祺, 张靖淳, 等. 乙酰丙酮锌催化扩链增容PBAT类玻璃体[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 82-88.

SUN Baozhi, LIU Jiaqi, ZHANG Jingchun, et al. Zinc(II) acetylacetonate catalyzed chain extension and compatibilization of PBAT vitrimers [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 82-88.

下分解,并将碳安全地返回到生态系统中^[3-4]。PBAT以其优异的生物降解性能和广泛的应用前景,特别是在包装、农业和医疗等领域,引起了科研人员的高度关注^[5-6]。

尽管如此,PBAT在力学性能、热稳定性和耐久性方面的表现欠佳,仍需提升以满足更广泛的应用需求。为了克服这些缺陷,研究人员通过扩链改性、共混改性、填料改性和原位聚合改性来提高PBAT及其共混材料的性能^[7-12]。其中,扩链改性是常用的一种改性方法,而ADR作为一种有效的环氧扩链剂,能够与分子中残留的双键发生反应,形成交联网络结构,从而大大提高材料的热稳定性^[13-15]。此类交联网络状态的聚合物通常被称为类玻璃体,由于类玻璃体中的聚合物分子链难以移动,因此其比相应的线性聚合物具有更高的力学性能、热稳定性和尺寸稳定性^[16-17]。为进一步提升类玻璃体的综合性能,科学家们引入催化剂来探究催化可行性,Farge等^[18]发现在Zn(II)的催化下,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)类聚合物的尺寸稳定性有了显著改善。

笔者引入乙酰丙酮锌催化扩链剂ADR增容PBAT类玻璃体,主要研究乙酰丙酮锌催化剂对PBAT扩链增容的影响,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、力学性能和水解降解等对其结构和性能进行表征和测试,发现致密的交联网络结构显著提高了PBAT的综合性能,尤其是在提高耐久性和降解性方面表现突出。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT:平均分子量为 3×10^4 g/mol,自制;

环氧扩链剂ADR:Joncryl ADR 4370S[®],平均分子量为6 800 g/mol,环氧当量为285 g/mol,巴斯夫化学有限公司(中国上海);

乙酰丙酮锌:99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

密炼机:HAAKE-8482,美国Thermo Fisher公司;

FTIR仪:FTS 2000,美国DIGILAB公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE II,瑞士Bruker公司;

GPC仪:1515,美国Waters公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC250,美国TA

公司;

热重(TG)分析仪:TG209,德国耐驰公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-6000,日本岛津公司;

动态热机械分析(DMA)仪:GABO Eplexor 4000,德国耐驰公司;

万能力学试验机:Instron 5900,美国Instron公司;

电子天平:BSA223S-CW,德国赛多利斯公司;

鼓风干燥箱:DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;

真空烘箱:DZF-6024,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

PBAT的制备参考文献[11],选择钛酸四丁酯和锆酸四丁酯作为复配催化剂,通过分酯化法制得。为尽量减少在扩链反应过程中PBAT水解降解的可能性,需提前将自制PBAT样品在80 °C的真空烘箱中干燥24 h。采用密炼机一锅法制备PBAT类玻璃体。密炼机内部混合器的温度设置为220 °C,转子转速为50 r/min。将约50 g PBAT原始样品及一定量的ADR和乙酰丙酮锌进行预混,然后引入混合室^[8,19]。根据催化剂添加量的不同将样品分为5组:P-A0%, P-A0.01%, P-A0.05%, P-A0.1% 和 P-A0.5%。依次表示为催化剂乙酰丙酮锌加入的质量分数为0%, 0.01%, 0.05%, 0.1% 和 0.5%, ADR的质量分数固定为2%。同时,将可用于定性跟踪黏度变化的搅拌器转子的扭矩记录为停留时间的函数。一旦熔体扭矩达到稳定值,反应即可终止。由于添加的催化剂量不同,密炼机反应时间通常持续5~15 min,反应结束后快速收集样品用于随后的测试与表征。

1.4 测试与表征

FTIR测试:根据GB/T 6040-2019,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

GPC测试:流动相为四氢呋喃(THF),流量1 mL/min,聚苯乙烯为标准试样。

DSC测试:根据GB/T 19466.3-2004,在惰性气体N₂氛围下,首先以10 °C/min的升温速率升至200 °C,维持5 min以消除热历史,而后以10 °C/min的降温速率降到室温,以10 °C/min的升温速率二次升温至200 °C。

TG测试:在N₂气氛下,从25 °C升温至700 °C,

升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

DMA测试:利用DMA仪对制得的矩形试样进行测试,温度扫描范围为 $-80\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率为 1 Hz 。

力学性能测试:根据GB/T 1040.2-2022测试拉伸性能,然后将样品剪成碎片状,使用热压机在操作温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下将其重塑成哑铃形状,继续进行拉伸试验,共重复4次,获得拉伸循环4次后的力学性能。

水解降解试验:在室温下,称取相同规格尺寸样品浸泡在氢氧化钠(NaOH)溶液的玻璃容器中,每3天取出样品,洗涤干燥后用电子天平称量记录数据。

2 结果与讨论

2.1 PBAT类玻璃体的FTIR表征

图1为纯ADR和不同催化剂含量的PBAT-ADR的FTIR谱图。图1中,PBAT的主要红外峰位于 $2958, 2875, 1392, 1163, 1120, 936\text{ cm}^{-1}$,这与文献中所述一致^[20]。ADR中 $1255, 908, 847\text{ cm}^{-1}$ 处红外峰属于环氧扩链剂ADR中环氧基团的C—O拉伸振动峰,在PBAT-ADR体系中未发现类似峰,说明ADR中环氧官能团与PBAT端羟基和端羧基充分反应,这可使分子链得到延长并增加PBAT的分子量^[8]。图1b中的红色方框表示在 731 cm^{-1} 处形成

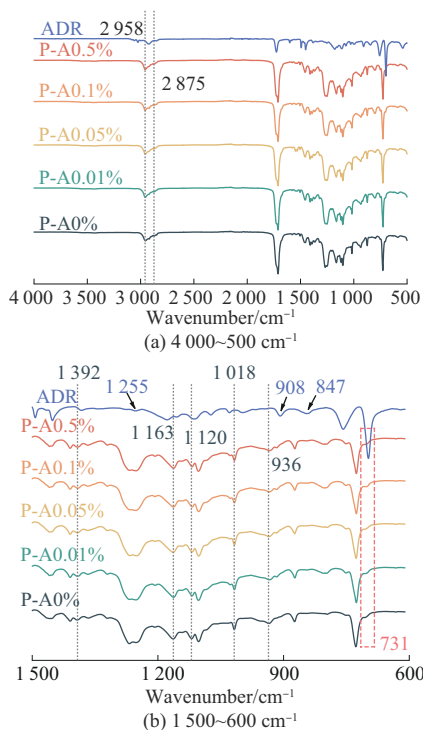


图1 ADR及不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的FTIR谱图
Fig. 1 FTIR spectra of ADR and PBAT vitrimers with different catalyst contents

一个新峰,这说明PBAT和ADR间官能团之间充分接触交联,代表PBAT与ADR之间的新构象,可能改变了亚甲基($-\text{CH}_2-$)基团的振动^[21]。 2958 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 附近为PBAT类玻璃体 $-\text{CH}_2-$ 基团上C—H键不对称伸缩振动峰。 $1392, 1163, 1120\text{ cm}^{-1}$ 处为PBAT类玻璃体 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 基团的伸缩振动吸收峰。 1018 cm^{-1} 处为芳香基上相邻两个H面内弯曲振动吸收峰; $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在的吸收峰也证实了PBAT类玻璃体上苯环的存在^[20,22]。以上说明了在高温条件下,ADR侧链上的环氧基团表现出较高的反应活性,可与PBAT的末端羧基和羟基发生开环反应,从而对PBAT进行扩链。

2.2 PBAT类玻璃体扭矩与分子量分析

扭矩试验提供了类玻璃体一些重要的物性信息。通过扭矩试验考察了在不同含量催化剂的催化下,熔融的PBAT与ADR反应随混合时间的变化规律,结果如图2所示。图2结果表明:一方面,相较于未添加乙酰丙酮锌催化剂的PBAT类玻璃体,添加催化剂的PBAT类玻璃体减少了达到最大扭矩的时间,最大扭矩提前发生在 $100\sim 280\text{ s}$,这说明乙酰丙酮锌的催化介入可以有效促进ADR上的环氧基团开环,导致生成大量交联支链结构和大量 β -羟基,从而提高了分子之间有效碰撞的概率,使得反应加速向正反应方向进行,减少反应时间^[23];另一方面,乙酰丙酮锌催化剂的引入使得流变仪中扭矩增加,P-A0.1%在 220 s 附近达到了扭矩最大值 $11.1\text{ N}\cdot\text{m}$ 。这表明在乙酰丙酮锌的催化作用下,先前开环产生的 β -羟基与PBAT上丰富的酯基之间发生酯交换反应,从而形成了更致密的交联网络结构,进而提高了最大扭矩值。

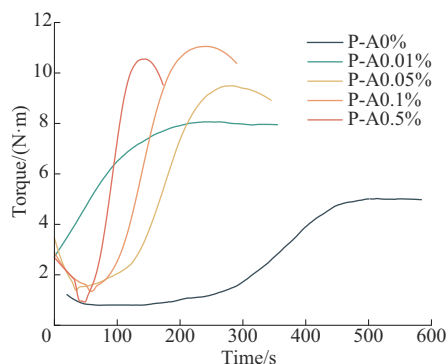


图2 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的扭矩-时间曲线
Fig. 2 Torque-time curves of PBAT vitrimers with different catalyst contents

表1列出原始PBAT及不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的分子量数据。由表1可知,扩链剂ADR的加入增加了分子链之间的缠结,可以有效增加原始PBAT的分子量。而乙酰丙酮锌的催化介入可以有效促进ADR上的环氧基团开环,进一步催化酯交换反应形成交联网络导致样品的分子量增大^[24]。但是,提高乙酰丙酮锌的添加量并不会显著提高产品本身的分子量,尤其是数均分子量,它主要增加分子之间有效碰撞的概率,使得反应加速向正反应方向进行。

表1 原始PBAT和不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的分子量数据

Tab. 1 Molecular weight data of raw PBAT and PBAT vitrimers with different catalyst contents

Sample	<i>t</i> /s	M_n /(g·mol ⁻¹)	M_w /(g·mol ⁻¹)	Polydispersity
Raw PBAT	—	28 574	48 094	1.68
P-A0%	600	34 735	59 744	1.72
P-A0.01%	380	36 829	67 599	1.84
P-A0.05%	380	37 423	78 758	2.10
P-A0.1%	300	37 209	72 039	1.94
P-A0.5%	200	35 920	74 293	2.07

Notes: *t* is time of torque reaching maximum value or reaching equilibrium; M_n is number average molecular weight; M_w is weight average molecular weight.

2.3 PBAT类玻璃体的热性能分析

通过DSC曲线分析可以确定PBAT类玻璃体的熔融结晶性能,如图3所示,相关数据列于表2。由

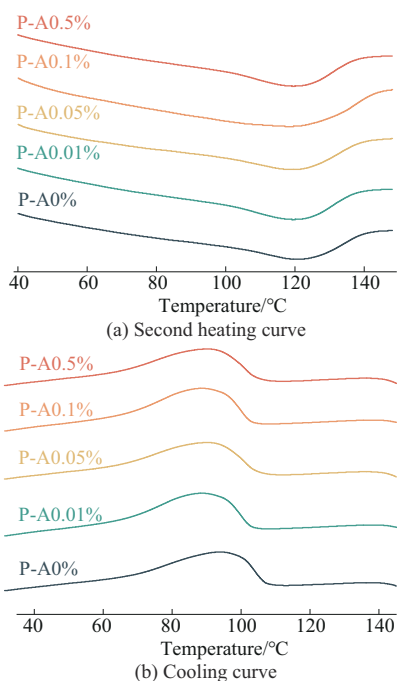


图3 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PBAT vitrimers with different catalyst contents

表2 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的热力学数据

Tab. 2 Thermodynamic data of PBAT vitrimers with different catalyst contents

Sample	T_g /°C	T_c /°C	T_m /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	X_c /%
P-A0%	-24.73	94.44	121.83	12.32	10.81
P-A0.01%	-26.60	89.27	120.12	13.98	12.26
P-A0.05%	-25.28	89.76	119.43	12.46	10.93
P-A0.1%	-24.19	89.17	118.57	13.66	11.98
P-A0.5%	-26.07	90.04	120.49	13.22	11.60

图3和表2看出,随着乙酰丙酮锌含量增加,即交联密度的增加,PBAT类玻璃体的结晶温度(T_c)和熔点(T_m)总体上呈降低趋势,这是由于复杂的交联结构系统降低了分子链的迁移率,使晶体分散度提升,也佐证了表1分散性指数的增加。而结晶度(X_c)的增加可能是因为ADR颗粒本身诱导的非均匀结晶,以致发生聚合物链的重叠^[25]。

通过TG评估了PBAT类玻璃体的热降解,如图4所示。表3汇总了PBAT类玻璃体的初始热分解温度($T_{d,5\%}$)和最大热分解温度(T_{max}),可以发现,随着乙酰丙酮锌含量增加,这两种特征温度都有所下降,当催化剂的质量分数达0.5%时, $T_{d,5\%}$ 降低了17°C, T_{max} 下降幅度较小,仅下降1.96°C。

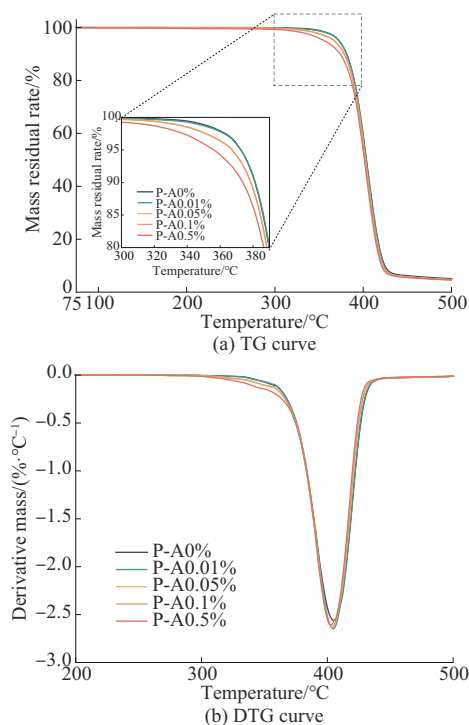


图4 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of PBAT vitrimers with different catalyst contents

表3 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的热分解温度

Tab. 3 Initial decomposition temperature of PBAT vitrimers with different catalyst contents

Sample	$T_{d,5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
P-A0%	373.04	405.04
P-A0.01%	372.31	404.32
P-A0.05%	366.94	404.47
P-A0.1%	367.93	404.21
P-A0.5%	356.08	403.08

评价了PBAT类玻璃体在动态条件下的热性能,如图5所示。图5a表示损耗因子 $\tan\delta$ 随温度变化的关系曲线,其中峰值对应温度为玻璃化转变温度(T_g)记录于表2。由表2看出, T_g 值随着乙酰丙酮锌的加入有所降低,这是因为在乙酰丙酮锌催化作用下,ADR的苯环引入PBAT的主链后,发生在链结构上的酯交换反应可能额外产生短链和支链,这两种链都起到增塑剂的作用,致使PBAT类玻璃体的 T_g 有所降低^[26]。P-A0.1%的 T_g 有所上升,这可能是因为在该催化剂含量下,ADR的苯环引入PBAT的主链后,分子链的刚性会有所增加^[8]。图5b为储能模量(E')随温度变化的关系曲线。PBAT类玻璃体和PBAT有类似的热塑性行为,即 E' 在 T_g 附近呈近似线性下降,之后下降速度变缓。在达到 T_m 后, E' 再次线性减小,达到一个可忽略的值^[14]。

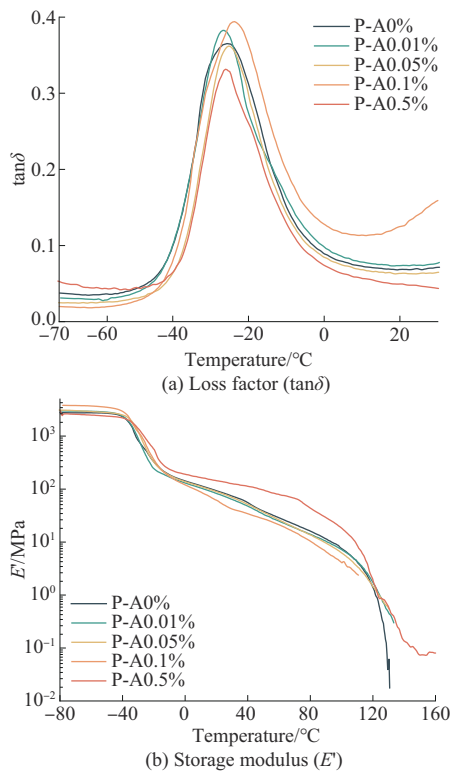


图5 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的DMA曲线

Fig. 5 DMA curves of PBAT vitrimers with different catalyst contents

2.4 PBAT类玻璃体的力学性能和降解性

拉伸强度和断裂伸长率是评价PBAT类玻璃体力学性能的主要参数。对拉伸性能测试后的PBAT类玻璃体进行热压,然后冷却塑形,再进行拉伸试验,如此重复多次,考察PBAT类玻璃体的耐久性。表4为不同催化剂含量的PBAT类玻璃体初始力学性能数据和经过4次拉伸循环后的力学性能数据。扩链剂ADR中环氧基团可以与PBAT的端羟基发生扩链反应,延长了分子链长度且链间的缠结和相互作用增加,从而提高了PBAT类玻璃体的断裂伸长率和拉伸强度。乙酰丙酮锌催化剂的引入,有助于进一步推动交联网络结构的形成,更加丰富的长链结构有效增加了PBAT的拉伸强度,这可能是由于材料之间的氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用所致,但在低催化剂含量下交联结构的片段柔韧性和延展性会有所降低,导致断裂伸长率下降,如P-A0.01%^[8,27]。更重要的是,添加催化剂可以显著提高经4次拉伸循环后的力学性能,从而延长产品的耐久性和使用寿命,P-A0.1%表现出更优异的耐久性能,在4次拉伸循环后仍能保持较高的断裂伸长率(684%)和拉伸强度(18.94 MPa)。这也从侧面印证了动态交联网络的生成,动态交联网络可以通过热刺激下的快速键交换,帮助断开和重新连接键,从而使PBAT类玻璃体在多次外力施压或自身短链断裂分解后仍保持高断裂伸长率和拉伸强度^[19]。

表4 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of PBAT vitrimers with different catalyst contents

Sample	Original value		After four tensile cycling	
	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
P-A0%	776.9±27.4	18.85±1.14	350.4±22.9	10.44±0.69
P-A0.01%	754.2±31.5	21.14±0.85	547.9±33.6	17.92±0.74
P-A0.05%	811.4±45.9	24.67±1.64	657.2±19.4	19.86±1.41
P-A0.1%	806.7±33.2	24.54±1.57	684.3±27.4	18.94±1.03
P-A0.5%	799.6±19.4	23.19±0.94	676.9±33.6	20.77±0.43

可生物降解性作为可生物降解聚酯的一项重要性能,一般通过失重率进行表征。失重率计算方法见式(1)。

$$w_1 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_1 为PBAT类玻璃体的失重率,单位%; m_0 为PBAT类玻璃体的初始质量,单位g; m_1 为PBAT类玻璃体水解后质量,单位g。

图6为不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的水

解失重曲线。在刚开始分解的几天内,低催化剂含量的P-A0.01%的降解速度较慢,这是因为分子量的增加和更复杂的网络结构抑制了酯水解从而放慢了降解进程。随着催化剂含量的增加,材料显示出更加优异的降解性能。在分解后期,由于聚酯水解过程分离出端羧基,增加了水解环境的酸性也加速了自催化的随机链断裂,在第9天和第12天,相较于未添加乙酰丙酮锌的PBAT,P-A0.1%失重率也分别提高21.2%和13.7%,显示出优异的水解分解能力^[24]。

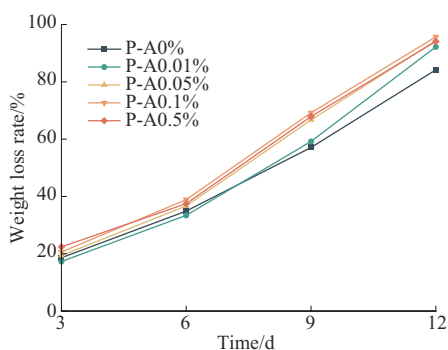


图6 不同催化剂含量的PBAT类玻璃体的水解失重曲线

Fig. 6 Hydrolysis weight loss curves of PBAT vitrimers with different catalyst contents

3 结论

(1) FTIR表明ADR中环氧官能团可与PBAT端羟基和端羧基充分反应,起到扩链的作用,提高PBAT的分子量。

(2) 扭矩试验和GPC数据表明乙酰丙酮锌的催化介入可以有效促进ADR上的环氧基团开环,生成大量交联支链结构和大量 β -羟基,与PBAT上丰富的酯基之间发生酯交换反应,从而形成了更致密的交联网络结构。

(3) 热分析数据表明乙酰丙酮锌的加入降低了PBAT类玻璃体的熔点和结晶温度,改变了其热稳定性和动态力学性能,表现为初始热分解温度和玻璃化转变温度下降。

(4) 力学性能和水解降解试验表明,乙酰丙酮锌催化剂的质量分数为0.1%时,PBAT类玻璃体拥有最好的耐久性和水解性,在4次拉伸循环后仍能保持较高的断裂伸长率(684%)和拉伸强度(18.94 MPa);在水解降解试验第9天和第12天,相较于未添加乙酰丙酮锌的PBAT,该催化剂含量下的PBAT类玻璃体失重率也分别提高21.2%和13.7%,显示出优异的水解分解能力。

参考文献

- [1] 王维. 可降解塑料发展现状及趋势研究[J]. 石油化工应用, 2023, 42(6):10-14, 20.
WANG Wei. Research on the development status and trends of degradable plastics[J]. Petrochemical Industry Application, 2023, 42(6):10-14, 20.
- [2] 叶新友.“限塑令”背景下可降解塑料的研究进展[J]. 塑料助剂, 2022(1):62-66.
YE Xinyou. Research progress on degradable plastics under the background of "plastic restriction orders" [J]. Plastics Additives, 2022(1):62-66.
- [3] GHOSH K, JONES B H. Roadmap to biodegradable plastics—current state and research needs[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(18):6 170-6 187.
- [4] RUGGERO F, CARRETTI E, GORI R, et al. Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis[J]. Chemosphere, 2020, 246. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.125770.
- [5] SCAFFARO R, MAIO A, GAMMINO M, et al. Effect of an organoclay on the photochemical transformations of a PBAT/PLA blend and morpho-chemical features of crosslinked networks[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 187. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109549.
- [6] 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 progress on biodegradable plastic PBAT blending modification[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5):158-161.
- [7] BAIMARK Y, RUNGSEESANTIVANON W, PRAKYMORAMAS N. Improvement in melt flow property and flexibility of poly(l-lactide)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(l-lactide) by chain extension reaction for potential use as flexible bioplastics[J]. Materials & Design, 2018, 154:73-80.
- [8] SOUZA A G, DUTRA NUNES E D C, ROSA D D S. Understanding the effect of chain extender on poly(butylene adipate-co-terephthalate) structure[J]. Iranian Polymer Journal, 2019, 28(12): 1 035-1 044.
- [9] FOURATI Y, TARRES Q, DELGADO-AGUILAR M, et al. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183:267-275.
- [10] KIM H J, HILLMYER M A, ELLISON C J. Enhanced polyester degradation through transesterification with salicylates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(38): 15 784-15 790.
- [11] 李新乐, 卫宏远, 王瀚霖, 等. 复合催化剂合成可降解共聚酯PBAT及性能表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2):46-50, 56.
LI Xinle, WEI Hongyuan, WANG Hanlin, et al. Composite catalyst synthesis and performance characterization of biodegradable

- copolyester PBAT[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(2):46–50, 56.
- [12] 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 Application*, 2023, 51(12):165–169.
- [13] CARDOSO L G, PEREIRA SANTOS J C, CAMILLOTO G P, et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate)-PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 108:388–397.
- [14] CHAVES R P, MACEDO F G J. Thermo stabilisation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2016, 26(2):102–105.
- [15] COSTA A R M, ALMEIDA T G, SILVA S M L, et al. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). In line testing in a laboratory internal mixer[J]. *Polymer Testing*, 2015, 42: 115–121.
- [16] ZHANG M C, GUO B H, XU J. A review on polymer crystallization theories[J]. *Crystals*, 2017, 7(1). DOI:10.3390/cryst7010004.
- [17] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6 058):965–968.
- [18] FARGE L, HOPPE S, DAUJAT V, et al. Solid rheological properties of PBT-based vitrimers[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(4): 1 838–1 849.
- [19] ZHENG J, LU J, YANG Z, et al. Fabrication of recyclable and biodegradable PBAT vitrimer via construction of highly dynamic cross-linked network[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 219. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110602.
- [20] CAI Y M, LV J G, FENG J M. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(1):108–114.
- [21] ARRUDA L C, MAGATON M, BRETAS R E S, 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.
- [22] 古隆,兰建武,石坤,等. 对苯二甲酸/己二酸/丁二醇共聚酯的合成与表征[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(10):32–35, 61.
GU Long, LAN Jianwu, SHI Kun, et al. Synthesis and characterization of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(10):32–35, 61.
- [23] CLAWSON J S, VOGT F G, BRUM J, et al. Formation and characterization of crystals containing a pleuromutilin derivative, succinic acid and water[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(11): 4 120–4 131.
- [24] 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(15):3 134–3 144.
- [25] LI G, SHANKAR S, RHIM J W, et al. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2015, 24(5): 1 679 – 1 685.
- [26] WANG X Y, WENG Y X, WANG W, et al. Modification of poly (propylene carbonate) with chain extender ADR-4368 to improve its thermal, barrier, and mechanical properties[J]. *Polymer Testing*, 2016, 54:301–307.
- [27] KIM J, ZHANG G, SHI M, et al. Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links [J]. *Science*, 2021, 374(6 564):212–216.