

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.005

二步共混法制备 PBAT/PGA 材料及其性能

朱丽莎¹, 王梓冲¹, 吴亮¹, 李璐瑶¹, 王权林¹, 徐鼎¹, 庞素娟², 潘莉莎³, 黎坛⁴

(1. 海南大学材料科学与工程学院, 海口 570228; 2. 海南大学海南省精细化工工程技术研究中心, 海口 570228;

3. 海南大学化学化工学院, 海口 570228; 4. 海南赛诺实业有限公司, 海口 570125)

摘要: 采用二步共混法制备改性聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯/聚乙醇酸 (PBAT/PGA) 共混物, 其中, 添加多元环氧化合物 (ADR) 为扩链剂和反应增容剂。首先通过第一步高温熔融共混 (235℃), 制备得到 PBAT/PGA 二元预混物; 随后添加 ADR 进行低温共混 (170℃), 最终得到 (PBAT/PGA)/ADR 二步法共混物。并采用常见的一步共混法来制备同样配比的 PBAT/PGA/ADR 共混物作为比照。研究不同加工方式和 ADR 添加量对共混物流变行为、微观形貌和拉伸性能等方面的影响。结果表明, 采用二步共混法, 可在保持较大 PGA 分散相尺寸的同时, 又能兼顾改善 PBAT/PGA 两相界面相容性。相对于 PBAT/PGA(65/35) 二元共混物和一步法共混物, 二步法共混物在拉伸屈服强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率方面具有更为均衡的性能。如当 ADR 添加量为 0.8 份时, (PBAT/PGA)/ADR (65/35/0.8) 二步法共混物的拉伸屈服强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率可分别达到 11.57 MPa, 160.88 MPa 和 309.5%。此外, 测试结果表明, 相对于二步法共混物, ADR 的扩链/支化反应对一步法共混物流变行为的影响更为显著。

关键词: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯; 聚乙醇酸; 二步共混法; 流变行为; 拉伸性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0030-09

Preparation and properties of PBAT/PGA blends with two-step blending method

ZHU Lisha¹, WANG Zichong¹, WU Liang¹, LI Luyao¹, WANG Quanlin¹, XU Nai¹, PANG Sujuan², PAN Lisha³, LI Tan⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 4. Hainan Shiner Industrial Co., Ltd., Haikou 570125, China)

Abstract : Blend of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/polyglycolic acid (PBAT/PGA) were prepared by two-step blending method, where multi-component epoxy compound (ADR) was used as a chain extender and reactive compatibilizer. First, the binary pre-mixture of PBAT/PGA was obtained through melt blending at a higher temperature of 235℃, and then ADR was added into the PBAT/PGA blend with a lower blending temperature of 170℃. As a result, the two-step blends of PBAT/PGA/ADR were prepared successfully. PBAT/PGA/ADR blends with the same ratios prepared by the common one-step blending method served as a comparison. The effects of different processing methods and ADR content on the rheological behavior, microstructure and tensile performance of the blends were investigated in detail. The results indicate that the two-step blending method could maintain a larger size of the PGA dispersion domains while simultaneously improving the interfacial compatibility between PBAT matrix and PGA domains. Compared to the binary PBAT/PGA(65/35) blends and the blends prepared by the one-step blending method, the blends prepared by the two-step blending method exhibit more balanced properties in terms of tensile yield strength, tensile modulus, and elongation at break. For instance, with an ADR content of 0.8 phr, tensile yield strength, tensile modulus, and elongation at break of (PBAT/PGA)/ADR(65/35/0.8) blend could reach 11.57 MPa, 160.88 MPa, and 309.5%, respectively. Furthermore, the testing results demonstrate that the chain extension/branching reaction of ADR has a more significant impact on the rheological behavior of the blends prepared by the one-step blending method compared to the ones prepared by the two-step blending method.

Keywords : poly (butylene adipate-co-terephthalate) ; polyglycolic acid ; two-step blending method ; rheological behavior ; tensile performance

基金项目: 海南省重点研发项目(ZDYF2022GXJS002)

通信作者: 徐鼎, 博士, 教授, 主要研究方向为可生物降解聚合物的改性与加工

收稿日期: 2024-06-06

引用格式: 朱丽莎, 王梓冲, 吴亮, 等. 二步共混法制备 PBAT/PGA 材料及其性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 30-38.

ZHU Lisha, WANG Zichong, WU Liang, et al. Preparation and properties of PBAT/PGA blends with two-step blending method[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 30-38.

进入20世纪后,随着合成高分子材料在各个领域的应用,为人类活动提供了极大便利。但是处理传统废弃塑料及其制品的方式和途径有限,只有少量被回收利用,会造成环境污染和资源浪费等社会问题^[1-2]。因此,除了加强塑料制品废弃物分类回收、再利用以及无害化处置外,对可生物降解聚合物材料与制品的研发与逐步推广也是解决上述塑料废弃物污染的重要途径之一^[3-5]。目前,商品化的可生物降解高分子树脂种类不断丰富,如聚丁二酸丁二酯^[6]、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[7]、聚乳酸(PLA)^[8]、聚己内酯^[9]、聚羟基烷酸酯^[10]、聚碳酸亚丙酯^[11]、聚乙醇酸(PGA)等^[12]。

在上述可生物降解树脂中,PBAT由于具备良好的延展性、断裂伸长率、耐热性和抗冲击性能,又具有优良的可生物降解性,在环保型一次性购物袋、包装薄膜及地膜等制品领域具有较高的应用潜力。但由于其拉伸弹性模量、拉伸屈服强度低等缺点,极大限制了上述PBAT制品的使用性能和应用范围。针对上述问题,研究人员往往通过在PBAT基体中掺混刚性无机填料或刚性聚合物树脂来提高PBAT材料的刚性和强度。在可生物降解聚合物树脂中,PLA由于具有较高的刚性和强度,常常作为增强组分用于增强改性PBAT材料^[13-15]。

值得注意的是,一种与PLA具有相似的分子结构和更高刚性的可生物降解高分子树脂-聚乙醇酸(PGA)正引起研究人员的高度关注。相较于PLA,PGA具有更好的可生物降解性能、更高的拉伸屈服强度(>100.0 MPa)和拉伸弹性模量(>6.4 GPa),以及更为优异的阻隔性能^[16-18]。基于PGA的高力学强度和模量,笔者在前期研究工作中,将刚性PGA树脂加入到PBAT基体中,研究PGA组分对PBAT材料拉伸性能的影响^[19]。该研究结果发现,PGA组分对PBAT材料的增强效果明显。但由于PBAT/PGA界面相容性差,导致共混物拉伸韧性下降严重。为提高两相界面相容性,在PBAT与PGA共混时,同步添加多元环氧扩链剂ADR作为原位反应增容剂,所得PBAT/PGA/ADR一步法共混物的拉伸韧性(断裂伸长率)得到较大恢复;但同时,材料的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量有较大程度降低。分析其原因,在熔融共混时,ADR的加入可以显著增强PBAT/PGA界面相容性,但同时使得PGA分散相颗粒尺寸发生较大程度的降低(PGA颗粒的平均粒径由未加ADR时的2.6 μm 缩小至加入0.9份ADR时的0.47

μm)。虽然界面相容性的改善有利于提高共混材料的拉伸韧性,但小尺寸PGA分散相颗粒在受到外界作用力时更容易产生较强的应力集中,更易诱导PBAT基体发生应力屈服,使得共混材料的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量发生较大程度下降,大大削弱了PGA组分对PBAT基体的增强效果。

基于上述研究结果,笔者进一步采用一步共混法来制备PBAT/PGA/ADR共混物,即在第一步高温熔融共混条件(235 $^{\circ}\text{C}$)下,制备得到具有较大PGA分散相尺寸的PBAT/PGA简单二元共混物;随后在第二步较低温度共混条件(170 $^{\circ}\text{C}$)下,PBAT基体熔融,而PGA分散相保持固态颗粒状态,添加ADR作为反应增容剂,ADR在PBAT熔体与PGA分散颗粒的液/固界面上发生扩链/支化等增容反应,从而使得PBAT/PGA/ADR共混材料在增强和保持拉伸韧性之间达到更好的性能平衡。作为对比,一步共混法制备的PBAT/PGA/ADR共混物也一并制备。重点研究和比较两种共混方法及ADR添加量对共混物流变性能、微观形貌和拉伸性能等方面的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBAT:C1200,熔体流动速率(MFR)为29.6 g/10 min (235 $^{\circ}\text{C}$,2.16 kg),德国BASF公司;

PGA:MFR为22.9 g/10 min (235 $^{\circ}\text{C}$,2.16 kg),内蒙古浦景聚合材料科技有限公司;

ADR:Joncryl[®]ADR 4468,德国BASF公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

模压机:CH-0206,东莞市创宏仪器设备有限公司;

MFR测定仪:XNR-400B,承德德盛检测设备有限公司;

电子拉力试验机:WDW-1,济南一诺世纪实验仪器有限公司;

旋转流变仪:MARS60,赛默飞世尔科技布尔诺有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Verios G4 UC,赛默飞世尔科技布尔诺有限公司。

1.3 试样制备

以PBAT和PGA树脂的总质量为100份,固定PBAT/PGA质量份数之比为65/35,相对100份树脂,ADR的添加量分别为0.4,0.8,1.2份。

一步共混法是将一定比例 PBAT, PGA 和 ADR 同时投入转矩流变仪密炼室中,在 235℃ 下以 50 r/min 的转速共混 8 min 后得到共混物,记为 PBAT/PGA/ADR (65/35/ X)一步法共混物,其中 X 为 ADR 添加量, $X=0.4, 0.8, 1.2$ 份。

二步法是先将 PBAT 和 PGA 在转矩流变仪中预混 8 min,共混温度和转速分别为 235℃ 和 50 r/min,得到 PBAT/PGA(65/35)共混物。随后将 PBAT/PGA 共混物重新投入密炼室,在 170℃ 下加入不同含量的 ADR 进行熔融共混,共混转速和共混时间分别为 50 r/min 和 8 min,最终得到 (PBAT/PGA)/ADR(65/35/ X)二步法共混物。作为对比,纯 PBAT 和 PBAT/PGA(65/35)共混物采用相同的一步共混法条件(235℃, 50 r/min, 8 min)制备。将得到的共混物置于模压机模具内,在 230℃, 15 MPa 的条件下压制厚度为 1 mm 左右的薄片,再将含有试样的高温模具迅速转移至冷压机中进行保压、冷却、水冷,保压压力为 15 MPa。冷却至室温后开模得到模压片材。将所得片材裁成哑铃型拉伸样条,待测。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 扭矩测试

采用转矩流变仪记录共混体系的熔体扭矩随时间变化曲线。在纯 PBAT, PBAT/PGA 二元共混物和 PBAT/PGA/ADR 一步法共混体系中,控制共混温度为 (235 ± 1) °C, (PBAT/PGA)/ADR 二步法共混体系中控制共混温度为 (170 ± 1) °C。共混转速和共混时间分别为 50 r/min 和 30 min。

1.4.2 MFR 测试

参照 GB/T 3682-2018,对共混物的 MFR 值进行测试。采用两组不同测试条件对共混物进行 MFR 测试。第一组测试条件的温度和载荷分别为 170℃ 和 6.3 kg;第二组测试条件的温度和载荷分别为 235℃ 和 2.16 kg。

1.4.3 拉伸性能测试

将裁制好的哑铃型拉伸样条,静置 48 h 后,参照 ISO 527-1-2012 测试标准,使用拉力机对样条进行拉伸性能测试。其中,拉伸屈服强度、断裂伸长率和应力-应变曲线在 200 mm/min 的拉伸速度下测得,拉伸弹性模量在 1 mm/min 的速度下测得,每个数据取五个有效值的平均值。

1.4.4 SEM 观察

将试样于液氮中浸泡 5 min 后低温脆断,并对断裂表面进行喷金处理,采用 SEM 对断面形貌进行

观察。加速电压 5 kV,放大倍数 3 000 倍。

1.4.5 旋转流变测试

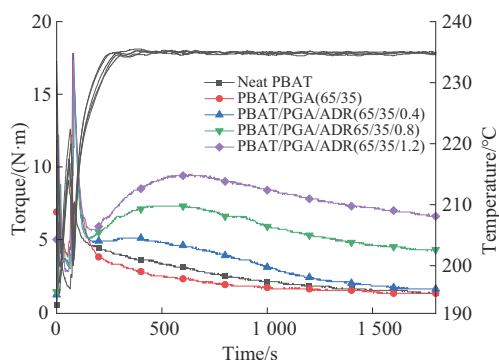
在片材上截取直径 20 mm,厚度 1 mm 的圆片,在旋转流变仪上进行流变性能测试。测试温度为 235℃,扫描范围为 0.1~628 rad/s,应变固定为 1%。

2 结果与讨论

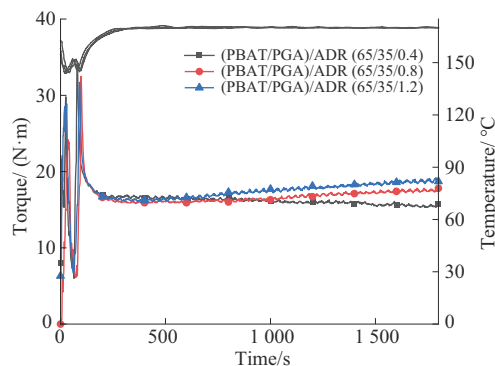
2.1 扭矩与 MFR

图 1 给出了一步法和二步法共混体系在给定测试温度下的扭矩与共混时间的关系曲线。其中,图 1a 给出了 235℃ 下纯 PBAT, PBAT/PGA(65/35) 及 PBAT/PGA/ADR (65/35/ X)一步法共混体系的扭矩曲线。从图 1a 可以看出,在扭矩曲线的初始阶段,首先出现强烈的加料峰,并随着物料熔融的快速完成,扭矩显著降低。由扭矩曲线可知,纯 PBAT 和 PBAT/PGA(65/35)二元共混物的扭矩值较低,说明未改性体系的熔体黏度低,而低黏度、高流动性的 PBAT 熔体不利于后续材料的吹膜或挤出等成型加工过程。随着多元环氧扩链剂 ADR 添加量的增大, PBAT/PGA/ADR 一步法共混体系的扭矩曲线显著增大。这是由于 ADR 中含有多个环氧基团,可以与 PBAT 和 PGA 大分子链的端羟基和端羧基发生开环反应,生成一定数量的扩链/支化大分子,大分子链间的缠结效应增强,有利于熔体黏度增大。一步法共混时, PBAT, PGA 与 ADR 间反应可生成 PBAT-ADR-PBAT, PGA-ADR-PGA 以及 PBAT-ADR-PGA 三种扩链/支化大分子^[20]。值得一提的是, PBAT-ADR-PGA 扩链/支化大分子不但起到增黏作用,还可以作为原位生成的增容剂,起到对 PBAT/PGA 界面增容的效果。

图 1b 给出了 (PBAT/PGA)/ADR(65/35/ X) 二步法共混体系在 170℃ 下进行第二步共混的扭矩曲线,即预先得到的 PBAT/PGA(65/35)共混物与不同添加量 ADR 的 PBAT/PGA 共混物在 170℃ 下的扭矩曲线。其 235℃ 下第一步共混的扭矩曲线见图 1a 中 PBAT/PGA(65/35)的扭矩曲线。与一步共混体系的扭矩变化趋势类似,随着 ADR 添加量增大, (PBAT/PGA)/ADR 二步法共混体系的扭矩曲线也不断整体抬升。但由于共混温度较低 (170℃),与一步法共混体系相比,此时 ADR 的扩链反应活性较低,其扭矩曲线整体抬升幅度较小。需要强调的是,一步法共混体系中 PBAT 和 PGA 在 235℃ 高温下处于完全熔融状态。而对于二步法共混体系,由于第二步加入 ADR 与 PBAT/PGA (65/35)预混物共混时,共



(a) Torque curves of pure PBAT and one-step blending systems at 235°C



(b) Torque curves of two-step blending systems at 170°C

图1 共混体系扭矩曲线

Fig. 1 Torque curves of blending systems

混控制在 170°C 的较低温度下进行,此时,共混体系中的 PBAT 基体和 ADR 完全熔融,但 PGA 分散相颗粒并未熔融 (PGA 组分的熔点在 222°C 附近),使得

ADR 可以与 PBAT 熔体发生分子水平的扩链/支化反应,而 ADR 分子无法扩散进入到 PGA 分散相内与 PGA 分子发生反应,只可能在 PBAT 基体与 PGA 固体颗粒间的液/固界面上发生一定程度的扩链/支化反应,使得 PGA 颗粒表面接枝上 ADR 和 PBAT 大分子,从而起到界面增容作用。

表 1 给出了一步法和二步法共混物在 235°C 和 170°C 下测得的 MFR 值。在 235°C 的测试条件下,二元共混物的 MFR 值达到了 302.0 g/10 min,而随着 ADR 的加入,MFR 值大幅降低,ADR 的扩链增黏效果显著。当 ADR 添加量增大至 1.2 份时,一步法共混物的 MFR 值降至 1.4 g/10 min。相较而言,二步法共混物的 MFR 值相对较大,熔体流动性较高,当 ADR 添加量增大至 1.2 份时,二步法共混物的 MFR 值降低至 42.4 g/10 min。这是由于采用二步法共混工艺时,PBAT/PGA(65/35)预混物与 ADR 在 170°C 的较低温度下共混,此时,ADR 的扩链反应活性较低,导致扩链增黏效果较弱所致。在 170°C 测试条件下,ADR 对共混物 MFR 的影响趋势与 235°C 测试条件下所得的趋势类似。相对而言,在 170°C 的测试条件下,PGA 分散相不会熔融,而是会以固体颗粒形式分散在 PBAT 熔体中,此时共混物熔体的流动性会显著降低,导致不论是一步法共混物,还是二步法共混物,其 MFR 值均要明显低于在 235°C 测试条件下所测得的 MFR 值。

表 1 一步法共混物及二步法共混物在 235°C 和 170°C 下的 MFR 值

Tab. 1 MFR values of one-step blends and two-step blends at 235°C and 170°C

Sample	Blending method	MFR(235°C)/[g·(10 min) ⁻¹]	MFR(170°C)/[g·(10 min) ⁻¹]
PBAT/PGA(65/35)	One-step method	302.0	7.8
PBAT/PGA/ADR(65/35/0.4)	One-step method	37.9	3.1
PBAT/PGA/ADR(65/35/0.8)	One-step method	2.4	0.8
PBAT/PGA/ADR(65/35/1.2)	One-step method	1.4	0.2
(PBAT/PGA)/ADR(65/35/0.4)	Two-step method	105.5	6.2
(PBAT/PGA)/ADR(65/35/0.8)	Two-step method	81.2	5.1
(PBAT/PGA)/ADR(65/35/1.2)	Two-step method	42.4	3.0

2.2 SEM 观察

图 2 给出了二元共混物、一步法共混物和二步法共混物的脆断面 SEM 照片。由图 2 可以看出,PBAT/PGA 二元共混物中分散有许多较大的 PGA 颗粒,且两相界面黏附力差、界面清晰。这是由于 PBAT 基体和 PGA 的相容性较差所致。而在一步法共混物中,随着 ADR 添加量增大,PBAT 分散相颗粒尺寸显著缩小,且界面变得模糊。这是由于 ADR 与 PBAT 和 PGA 在 235°C 高温熔融共混时,可在 PBAT/

PGA 界面附近原位生成 PBAT-ADR-PGA 扩链/支化大分子,起到较好的界面增容作用所致。

相较而言,二步法共混物中,其 PGA 分散相尺寸较大,基本与二元共混物的 PGA 颗粒尺寸相当。这是因为 PBAT 和 PGA 组分在 235°C 的第一步共混后,得到的二元共混物中的 PGA 分散相尺寸较大。而随后在 170°C 的第二步共混过程中,PGA 分散相未发生熔融,而是以在第一步共混时形成的固体分散相形态参与后续第二步共混过程所致。此外,二

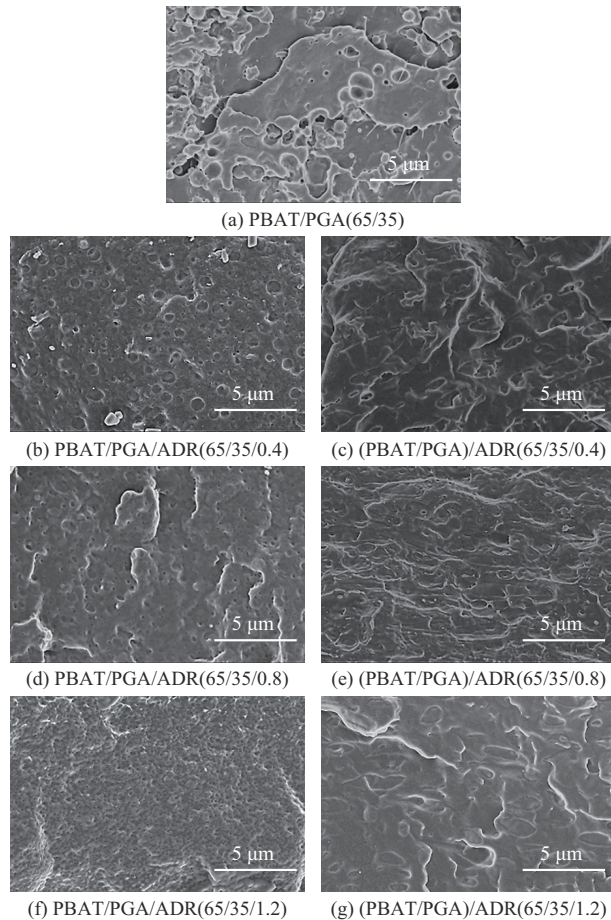


图2 一步法共混物及二步法共混物试样的脆断面SEM图(3 000倍)

Fig. 2 SEM images of brittle sections of one-step blends and two-step blends (3000 times)

步法共混物的两相界面随着ADR的加入,变得非常模糊,这是因为在170℃的第二步共混过程中,ADR上的多元环氧基团可以同时与暴露在PGA分散颗粒表面的PGA大分子端羧基/或端羟基以及PBAT熔体大分子上的端羧基/或端羟基发生开环反应,使得在PGA颗粒表面接枝上ADR和PBAT大分子,从而增加了PBAT/PGA界面相容性和黏附力。

2.3 拉伸性能测试

纯PBAT、一步法及二步法共混物的典型应力-

应变曲线如图3所示,表2列出了纯PBAT和共混物的拉伸性能数据。

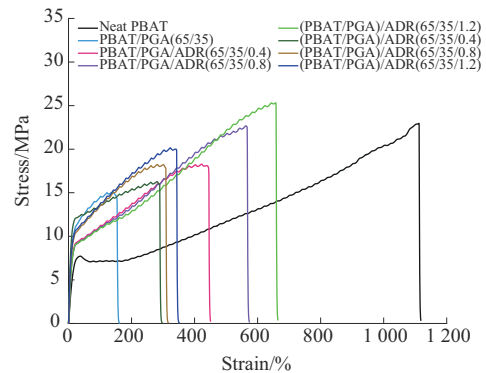


图3 纯PBAT、一步法及二步法共混物的典型应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of pure PBAT, one-step blends and two-step blends

纯PBAT的断裂伸长率高达1 112.3%,但是拉伸屈服强度和拉伸弹性模量较低,仅为7.66 MPa和57.99 MPa。掺混PGA后,二元共混物的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别提高至11.71 MPa和127.44 MPa,增强效果明显。但由于PBAT/PGA界面相容性不佳,导致断裂伸长率大幅跌至157.0%。而随着ADR的加入,与二元共混物相比,一步法共混物的断裂伸长率有明显改善,但其拉伸屈服强度和拉伸弹性模量却有降低趋势。比如,当ADR的添加量达到1.2份时,断裂伸长率可达641.4%,显示出较好拉伸韧性。但其拉伸屈服强度和拉伸弹性模量却分别减小至8.09 MPa和87.24 MPa。这可能是由于在一步法共混体系中,随着ADR添加量增加,对PBAT/PGA界面增容效果增大,界面黏附力增强,PGA分散相尺寸显著降低。以上因素变化都有利于一步法共混物拉伸韧性得到较大改善;但同时,由于PGA分散相粒径越小越有利于基体内部的应力集中和屈服,因而会同时导致一步法共混物的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量降低。

表2 纯PBAT、一步法共混物及二步法共混物的拉伸性能

Tab. 2 Tensile properties of pure PBAT, one-step blends and two-step blends

Sample	Tensile yield strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%
Neat PBAT	7.66 ± 0.04	57.99 ± 0.69	1 112.3 ± 12.7
PBAT/PGA(65/35)	11.71 ± 0.96	127.44 ± 3.83	157.0 ± 43.9
PBAT/PGA/ADR (65/35/0.4)	9.33 ± 0.32	97.07 ± 1.18	432.7 ± 34.1
PBAT/PGA/ADR (65/35/0.8)	8.67 ± 0.03	90.06 ± 1.04	570.5 ± 10.8
PBAT/PGA/ADR (65/35/1.2)	8.09 ± 0.19	87.24 ± 0.78	641.4 ± 26.8
(PBAT/PGA)/ADR (65/35/0.4)	11.59 ± 0.67	160.84 ± 5.84	279.4 ± 27.5
(PBAT/PGA)/ADR (65/35/0.8)	11.57 ± 1.68	160.88 ± 13.65	309.5 ± 38.7
(PBAT/PGA)/ADR (65/35/1.2)	10.58 ± 0.32	171.40 ± 10.17	329.5 ± 14.0

对比二元共混物和一步法共混物,二步法共混物在拉伸屈服强度、拉伸弹性模量以及断裂伸长率方面呈现出更为均衡的性能表现。比如当ADR添加量为0.8份时,(PBAT/PGA)/ADR(65/35/0.8)二步法共混物的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别增大至11.57 MPa和160.88 MPa,且断裂伸长率达到309.5%。而当ADR添加量进一步增大至1.2份时,二步法共混物的拉伸弹性模量和断裂伸长率仍会有所增长。究其原因,相对于二元共混物,二步法共混物在保持了同样较大尺寸PGA分散相时,其在第二步170℃共混时,由于ADR对PBAT/PGA液/固

界面的反应增容作用,界面黏附力改善,有利于拉伸屈服强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率的同步增强。而对于一步法共混体系,虽然ADR可以在235℃高温下对PBAT/PGA液/液界面发生更强的反应增容作用,有利于断裂伸长率的进一步改善,但由于此时PGA分散相尺寸大为缩小,导致在外力作用下,材料内部容易产生应力集中和屈服,使得一步法共混物的拉伸屈服强度和模量增强幅度减弱。

2.4 旋转流变测试

图4a1、图4b1和图4c1分别给出了235℃下纯PBAT以及一步法共混物的储能模量(G')、损耗模

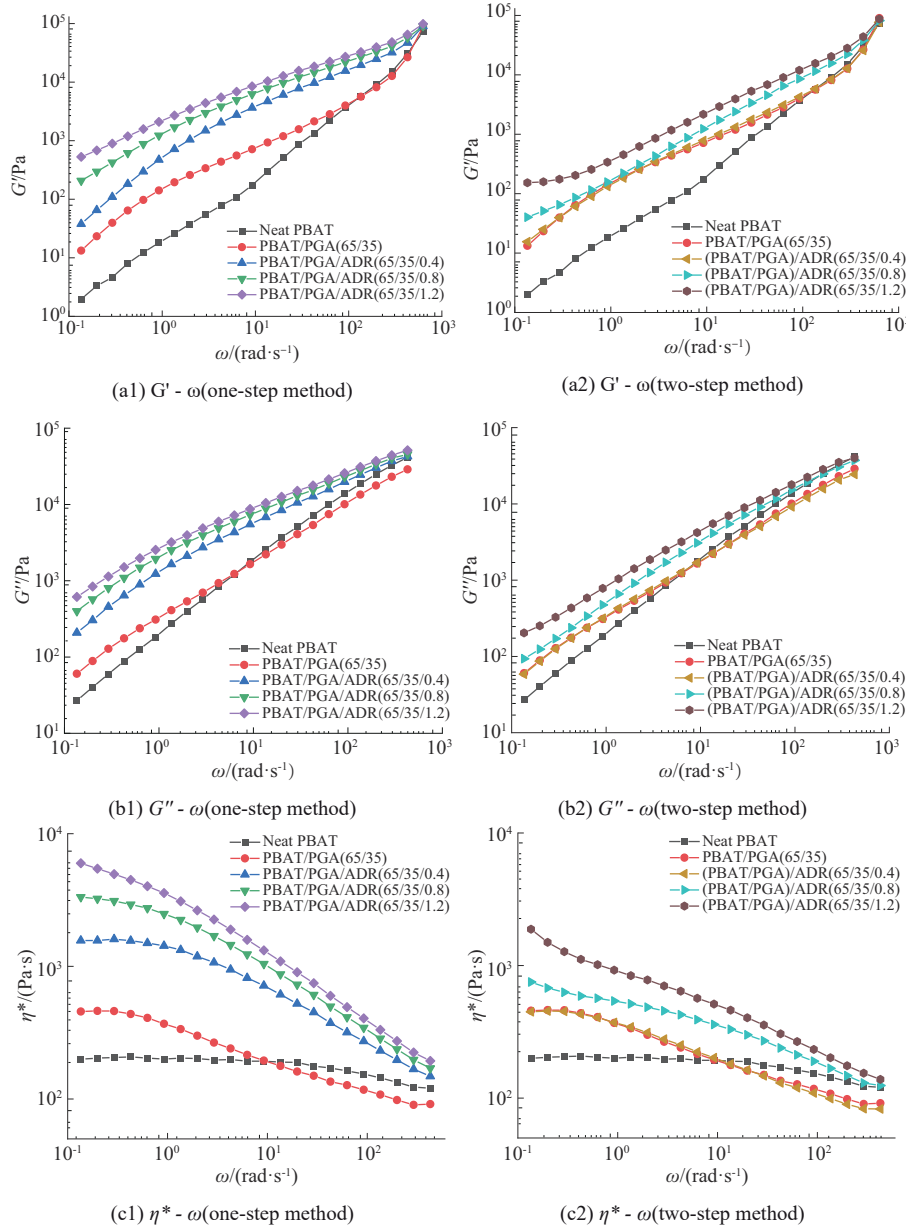


图4 纯PBAT、一步法共混物及二步法共混物的流变性能

Fig. 4 Rheological properties of neat PBAT, one-step blends and two-step blends

量(G'')和复数黏度(η^*)随频率(ω)的变化曲线。而图 4a2、图 4b2 和图 4c2 则分别给出了 235℃ 下纯 PBAT、二元共混物以及二步法共混物的 G' 、 G'' 和 η^* 随 ω 的变化曲线。由图 4 的 G' 、 G'' 与 ω 的关系曲线可见,随着 ADR 添加量增加,一步法和二步法共混物的 G' 和 G'' 均有提高。这是由于生成的扩链/支化大分子提高了分子链之间的缠结能力,使分子链间滑移阻力增大,需要克服分子间更大阻力来进行相对移动,更多的能量被损耗,因而 G' 和 G'' 增大。此外,由 η^* 与 ω 的关系曲线可知,纯 PBAT 在中低频区出现稳定的牛顿平台,仅在高频区表现出较为明显的剪切变稀现象。加入 PGA 后,二元共混物在更为宽的频率范围内表现出假塑性。而加入 ADR 后,则有效提高了一步法和二步法共混物的 η^* ,且当 ADR 添加量相同时,一步法共混物 η^* 高于二步法共混物 η^* ,这与 MFR 值结果相一致。此外,随着 ADR 添加量增大,生成的扩链/支化大分子数量越多,体系分子链间缠结作用加剧,假塑性流体特征变得越明显。

图 5 给出了上述试样的 Han 图,其对角线的等

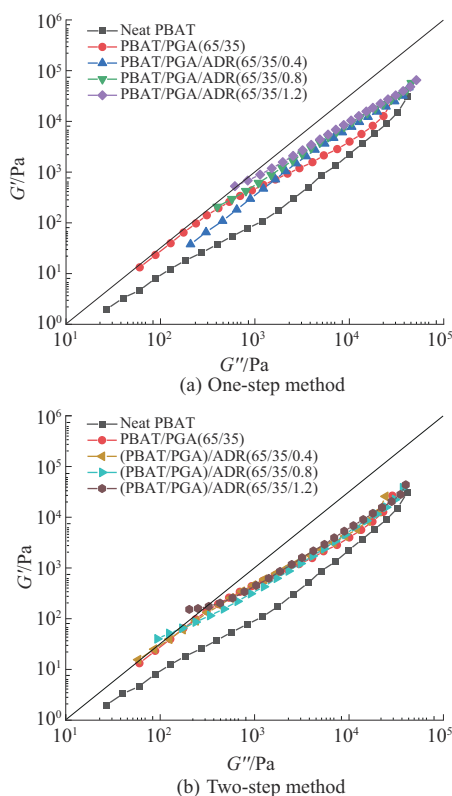


图 5 纯 PBAT、一步法及二步法共混物的 Han 图

Fig. 5 Han diagrams of neat PBAT, and one-step blends and two-step blends

模量线可评判材料熔体的黏弹转变, G' 和 G'' 分别代表“类固体”材料和“类液体”材料的典型性质。在相同损耗模量下,随着 ADR 添加量增大,共混物的 G' 增加,且曲线在低频区逐渐靠近等模量线,这表明体系由“类液体”行为逐渐转变为“类固体”行为,进一步说明扩链/支化反应使共混物的相对分子质量和熔体强度显著提高。

图 6 给出了上述试样的 Cole-Cole 曲线,可判断支化结构的产生和支化程度大小。图 6 中横坐标 η' 和纵坐标 η'' 分别代表 η^* 的实部和虚部,其中 $\eta' = G''/\omega$, $\eta'' = G'/\omega$ 。可以看出纯 PBAT 的黏度很小呈现不规则半圆形。随着 ADR 含量的增加,共混物体系曲线逐渐上翘,并且在高黏度区偏离半圆形状的趋势越来越明显,半径逐渐增大。说明 ADR 不仅使大分子链发生了扩链反应,而且产生了支化结构,并随着扩链剂 ADR 含量的增加,支链增多。但与一步法共混物相比,二步法共混物的 Cole-Cole 曲线上翘程度较小。这是因为采用二步共混法时,在第二步 PBAT/PGA 共混物与 ADR 共混中,较低的共混温度

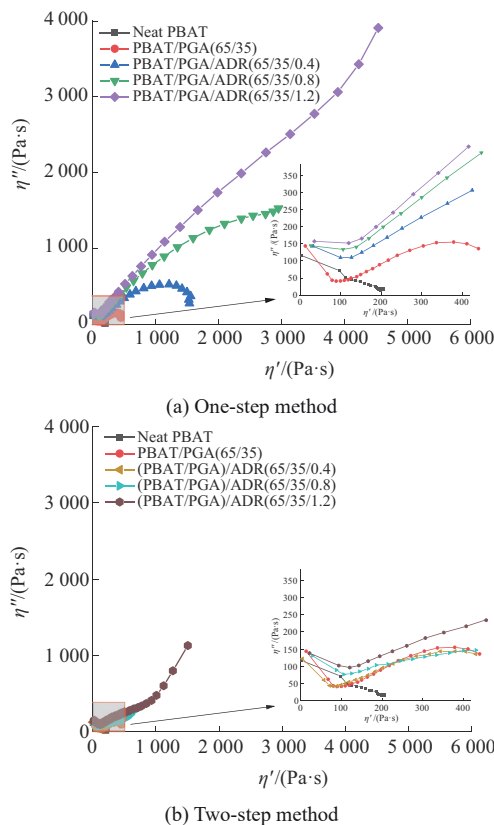


图 6 纯 PBAT、一步法及二步法共混物的 Cole-Cole 图

Fig. 6 Cole-Cole diagrams of neat PBAT, and one-step blends and two-step blends

(170℃)使得扩链/支化反应活性较弱,产生的扩链/支化大分子数量较少所致。

图7所示的加权松弛谱图反映了加权弛豫谱 $\tau H(\tau)$ 与弛豫时间(τ)的关系曲线。对于纯PBAT和二元共混物的加权弛豫谱,在整个可观察的弛豫时间范围内,弛豫峰非常微弱。随着ADR添加量增大,在一步法共混物的高松弛时间段出现了不断增强的弛豫峰。这是因为随着扩链/支化大分子增多,有利于大分子链缠结,限制了链的迁移率,导致需要更长的时间完成松弛过程。而在二步法共混物中,高松弛时间段出现的松弛峰强度弱,这也说明采用二步共混法时,产生的扩链/支化大分子数量较少所致。

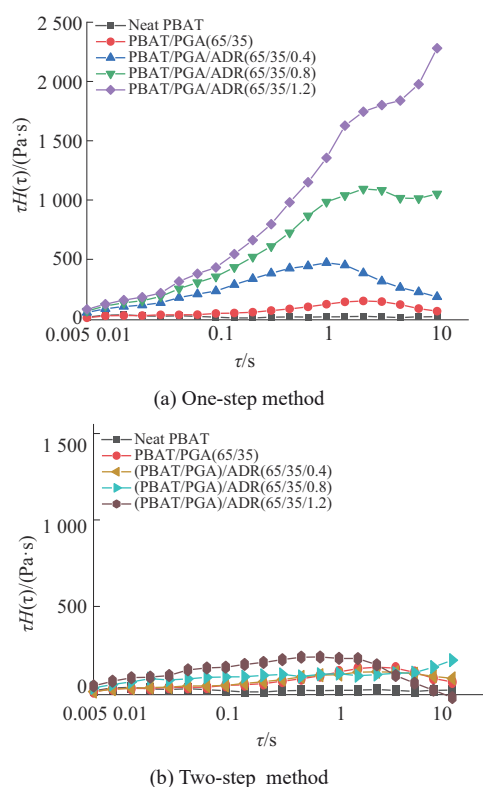


图7 纯PBAT、一步法及二步法共混物的加权松弛谱图

Fig. 7 Weighted relaxation spectra of neat PBAT and one-step blends and two-step blends

3 结论

(1) 扭矩和MFR测试结果表明,随着ADR添加量的增大,一步法共混体系和二步法共混体系的熔体黏度均呈现上升趋势。由于二步法共混体系在170℃低温下进行第二步扩链反应共混,导致扩链增黏效果低于相同配比下的一步法共混体系。此外,由SEM观察可知,二步法共混物可在保持较大

PGA分散相尺寸的同时,又能兼顾改善PBAT/PGA两相的界面相容性。

(2) 拉伸测试结果显示,加入PGA后,PBG/PBAT(65/35)二元共混物的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别提高至11.71 MPa和127.44 MPa,增强效果明显,而断裂伸长率却跌至157.0%。随着ADR的加入,二步法共混物在拉伸屈服强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率方面具有比一步法共混物更为均衡的性能。

(3) 旋转流变测试结果显示,随着ADR添加量增加,PBAT/PGA共混物的熔体模量、强度和黏度显著提高,但ADR对一步法共混物的扩链增黏效果要高于对二步法共混物的扩链增黏效果。由Cole-Cole曲线和加权弛豫谱可知,在同一配比下,二步法共混物产生的扩链/支化大分子数量少于一歩法共混物。

参考文献

- [1] 滕琴. 可生物降解高分子材料的相关研究进展[J]. 信息记录材料, 2018, 19(8): 39–40.
TENG Qin. Research progress of biodegradable polymer materials [J]. Information Recording Materials, 2018, 19(8): 39–40.
- [2] VIVEKANAND A C, MOHAPATRA S, TYAGI V K. Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives[J]. Chemosphere, 2021, 282. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2021. 131151.
- [3] GUO C, GUO H. Progress in the degradability of biodegradable film materials for packaging[J]. Membranes, 2022, 12. DOI: 10.3390/membranes12050500.
- [4] 李淑玲, 童晞, 王岩昌. 塑料再生资源问题探索及对策研究[J]. 石河子科技, 2023(6): 14–15, 32.
LI Shuling, TONG Xi, WANG Yanchang. Research on plastic renewable resources and countermeasures[J]. Shihezi Science and Technology, 2023(6): 14–15, 32.
- [5] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. Nature, 2016, 540: 354–362.
- [6] HUANG Chienchung, CHANG Chunwei, CHEN Ching, et al. Developing carbon-storing materials through grapevine char/polybutylene succinate green bio-composites[J]. Composites Part C: Open Access, 2024, 13. DOI: 10.1016/j.jcomc.2024.100442.
- [7] CAI Kai, WANG Xiaodong, YU Chenhao, et al. Enhancing the mechanical properties of PBAT/thermoplastic starch (TPS) biodegradable composite films through a dynamic vulcanization process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 1 573–1 583.
- [8] KIA A, PAYAM M A, BAHAAALDIN R. Fabrication of a packaging film based on PLA blends: The evolution of physical, mechanical, and rheological properties[J]. Polymer Engineering and Science,

2024. DOI: 10.1002/pen.26612.
- [9] RUPITA G, SNEHA G, SHREYA M, et al. Surface-modified diopside-reinforced pcl biopolymer composites with enhanced interfacial strength and mechanical properties for orthopedic applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 7 670–7 685.
- [10] HELEN P, HONGTAO H, XU Y, et al. PHA is not just a bioplastic! [J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 71. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2024.108320.
- [11] JIANG G, WANG F, ZHANG S, et al. Structure and improved properties of PPC/PBAT blends via controlling phase morphology based on melt viscosity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137. DOI: 10.1002/APP.48924.
- [12] SHI Yunhong, LI Dunzhu, HILL C, et al. Micro and nano plastics release from a single absorbable suture into simulated body fluid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 466. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133559.
- [13] ZHOU J, ZHENG Y, SHAN G, et al. Stretch-induced crystalline structural evolution and cavitation of poly (butylene adipate-ran-butylene terephthalate)/poly(lactic acid) immiscible blends[J]. *Polymer*, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122121.
- [14] QIU S, ZHOU Y, WATERHOUSE G I N, et al. Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127487.
- [15] ZHAO H, LIU H, LIU Y, et al. Blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and stereocomplex polylactide with improved rheological and mechanical properties[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 10 482–10 490.
- [16] 冯申, 温亮, 孙朝阳, 等. PGA/PBAT 复合材料的性能及应用研究[J]. *中国塑料*, 2020, 34(11): 36–40.
- FENG Shen, WEN Liang, SUN Chaoyang, et al. Properties and applications of PGA/PBAT composites[J]. *China Plastics*, 2020, 34 (11): 36–40.
- [17] SAMANTARAY P K, LITTLE A, HADDLETON D M, et al. Poly (glycolic acid) (PGA): A versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(13): 4055–4 081.
- [18] 徐杰林, 李振广, 陈仕艳, 等. PLA, PGA 及其共聚物在包装领域应用研究进展[J]. *包装工程*, 2023, 44(5): 8–17.
- XU Jieli, LI Zhenguang, CHEN Shiyan, et al. Research progress on the application of PLA, PGA and their copolymers in packaging field[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(5): 8–17.
- [19] SHEN J, WANG K, MA Z, et al. Biodegradable blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and polyglycolic acid with enhanced mechanical, rheological and barrier performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138. DOI: 10.1002/app.51285.
- [20] 沈伽宁. PBAT/PGA, PLA/PBAT 共混物的制备与性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2024. DOI: 10.27073/d.cnki.ghadu.2021.001315.
- SHEN Jianing. Preparation and properties of PBAT/PGA, PLA/PBAT blends[D]. Haikou: Hainan University, 2024. DOI: 10.27073/d.cnki.ghadu.2021.001315.

(上接第6页)

- [9] REN X L, MEI Y, LIAN P C, et al. Fabrication and application of black phosphorene/graphene composite material as a flame retardant [J]. *Polymers*, 2019, 11(2). DOI: 10.3390/polym11020193.
- [10] DU W N, JIN Y, LAI S Q, et al. Urethane-silica functionalized graphene oxide for enhancing mechanical property and fire safety of waterborne polyurethane composites[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 298–308.
- [11] ZHANG P K, TIAN S Q, FAN H J, et al. Flame retardancy and hydrolysis resistance of waterborne polyurethane bearing organophosphate moieties lateral chain[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 89: 170–80.
- [12] SUN Y F, LIU C Y, HONG Y, et al. Synthesis and application of self-crosslinking and flame retardant waterborne polyurethane as fabric coating agent[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105323.
- [13] WANG S, DU X S, FU X H, et al. Highly effective flame-retarded polyester diol with synergistic effects for waterborne polyurethane application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137. DOI: 10.1002/app.48444.
- [14] SHANG X, JIN Y, DU W N, et al. Flame-retardant and self-healing waterborne polyurethane based on organic selenium[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2023, 15(12): 16 118–16 131.
- [15] ZHOU J, ZHANG T, XU Y S, et al. A phosphorus-and nitrogen-containing aromatic Schiff base derivative in waterborne polyurethane backbone for excellent flame retardant, UV-shielding and mechanical properties[J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2023, 182. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107631.