

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.021

基于废弃 PET 的环氧超支化聚酯扩链剂应用性能

黄炫淇¹, 李小林², 戴永斌², 陈珍明³, 李鹏^{1,3}

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004; 2. 华睿树脂股份有限公司, 广西贺州 542899;
3. 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室, 贺州学院材料与化学工程学院, 广西贺州 542899)

摘要: 以废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的降解产物为核心, 制备了环氧超支化聚酯扩链剂(EHBP), 探究了该扩链剂对聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯/聚乳酸/碳酸钙(PBAT/PLA/CaCO₃)三元复合材料微观结构、热性能、力学性能的影响。结果表明, 以 PET 降解产物制备的 EHBP 对复合材料有明显的增容作用。扩链剂中的高活性环氧基团能够与 PBAT 和 PLA 上的端羧基、端羟基发生开环加成反应, 形成扩链大分子以增强 PBAT 和 PLA 之间的界面相互作用。当 EHBP 添加量达到 0.6 份时, 可以明显观察到两相间变得模糊、孔洞减少。缺口冲击强度由 6.48 kJ/m² 增加到 43.02 kJ/m², 拉伸强度由 10.15 MPa 增加到 24.59 MPa, 断裂伸长率由 11.8% 增加到 56.72%。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 聚乳酸; 扩链剂; 相容性; 复合材料

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0143-08

Application properties of epoxy hyperbranched polyester chain extender based on waste PET

HUANG Xuanqi¹, LI Xiaolin², DAI Yongbin², CHEN Zhenming³, LI Peng^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Hualong Resin Co., Ltd., Hezhou 542899, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Calcium Carbonate Resources, School of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

Abstract : An epoxy hyperbranched polyester chain extender (EHBP) was prepared using the degradation products of waste polyethylene terephthalate (PET) as the core, and the effects of this chain extender on the microstructure, thermal properties, and mechanical properties of poly (butylene adipate terephthalate) /polylactic acid/calcium carbonate (PBAT/PLA/CaCO₃) composites were investigated. The experimental results indicate that EHBP prepared from PET degradation products has a significant compatibilizing effect on the composites. The highly reactive epoxy groups in the chain extender can undergo ring-opening addition reactions with the terminal carboxyl and hydroxyl groups on PBAT and PLA, forming extended macromolecules to enhance the interfacial interaction between PBAT and PLA. When the addition of EHBP reaches 0.6 phr, it can be clearly observed that the phase boundaries become blurred, and the number of voids decreases. The notched impact strength enhances from 6.48 kJ/m² to 43.02 kJ/m², the tensile strength increases from 10.15 MPa to 24.59 MPa, and the elongation at break increases from 11.8% to 56.72%.

Keywords : polyethylene terephthalate ; poly (butylene adipate terephthalate) ; polylactic acid ; chain extender ; compatibility ; composite

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)化学降解回收法是将大分子降解为分子量较小的对苯二甲酸(TPA)、对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)等, 再将这些降解产物加以提纯利用^[1]。化学回收方法虽然较为繁琐, 但更利于将废弃 PET 进行二次升级利用, 应用于下游产

品并创造出更高的附加价值^[2]。Ngo 等^[3]开发了一种高效方法, 通过乙二胺四乙酸作为络合剂, 直接将废弃的 PET 解聚转化为低分子量的多元醇, 进而合成了热塑性聚氨酯(TPU), 为 PET 的升级回收提供了一种有效途径。鲍毅楠^[4]通过废旧 PET 的定向

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(52263005), 广西科技计划项目(桂科 AD23023008)

通信作者: 李鹏, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料合成与加工

收稿日期: 2024-08-23

引用格式: 黄炫淇, 李小林, 戴永斌, 等. 基于废弃 PET 的环氧超支化聚酯扩链剂应用性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 143-150.

HUANG Xuanqi, LI Xiaolin, DAI Yongbin, et al. Application properties of epoxy hyperbranched polyester chain extender based on waste PET[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 143-150.

解聚制备了双羟基单体,成功将其转化为聚氨酯弹性体材料,进一步通过改性提高了材料的性能,实现了PET的高值化回收利用。废弃PET的化学解聚技术,不仅缓解了由废弃PET造成的环境污染压力,又为PET材料拓宽了未来发展市场,实现了废弃PET的循环回收利用^[5]。

目前,增容聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯/聚乳酸(PBAT/PLA)共混体系较为主流、成熟的研究思路是利用二者的端羧基、端羟基形成稳定接枝物,从而增长分子链以达到增容的效果^[6]。因此,添加扩链剂是研究改善PLA,PBAT二者相容性的重要手段。Sun等^[7]采用熔融共混技术制备了一种生物可降解的PBAT/PLA复合物,质量比设定为80:20。为了提升PBAT与PLA之间的相容性,引入了扩链剂ADR 4370S。实验结果显示,随着扩链剂用量的增加,PBAT/PLA混合物的拉伸弹性模量和应力值均呈现上升趋势。史鹏伟等^[8]以高环氧基功能聚合物(HPC-3510P)作为增容剂,研究了HPC-3510P对PBAT/PLA/CaCO₃三元复合材料综合性能的影响。结果表明,HPC-3510P质量分数为0.3%时即可明显改善PBAT/PLA复合材料的加工稳定性,并随着HPC-3510P添加量的提高,复合材料的微观形貌、熔融结晶行为、应力-应变行为得到进一步改善和提高。添加扩链剂是研究改善PLA和PBAT二者相容性的重要手段,而在实际应用中常使用多元环氧扩链剂作为PBAT/PLA共混体系的反应性增容剂^[9],其增容原理是多环氧基团能够和PLA,PBAT大分子的端羧基和端羟基发生开环反应,在界面生成PLA-g-PBAT两亲性扩链大分子,达到界面增容、细化PBAT分散相颗粒的目的^[10]。环氧超支化聚酯,作为一种具有高度支化结构的环氧类聚合物,其端部的环氧基团能够参与到交联固化过程中,这不仅避免了不同相之间的分离现象,还有助于提升交联的密度^[11]。此外,环氧超支化聚合物内部丰富的分子间空隙,为材料提供了额外的自由体积,从而增强了韧性,有效克服了线性环氧树脂的局限性^[12]。吴伟锋等^[13]自制一款具有超支化结构的环氧树脂,引入到双酚A型环氧树脂体系中进行共固化。在超支化环氧树脂质量分数为5%时,混合树脂体系的拉伸、弯曲及冲击强度均提升了约20%,且材料的阻尼峰强度得到显著提升,损耗模量从138 MPa提高至185 MPa。

PET化学解聚后形成酯类低聚物,可在CaCO₃表面形成包覆,对CaCO₃表面改性有着优异效果。将醇解产物中端羟基聚合物代替多元醇制备了一种具有多芳环的环氧超支化聚酯扩链剂,用于可降解复合材料的增容。从废弃PET的降解到无机填料的改性、扩链剂及复合材料的制备,自上而下开发出了一套绿色、高效的废弃聚酯回收体系,实现了废弃PET的高值化循环再利用,对于实现PET可持续、绿色低碳循环发展具有重要的意义^[14]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET:废弃塑料瓶;

PBAT:TH801T,新疆蓝山屯河科技股份有限公司;

PLA:FY601,安徽丰原集团有限公司;

CaCO₃:1 250 μm,市售;

乙酸锌:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

偏苯三酸酐、环氧氯丙烷、磷酸:分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

三乙醇胺、二乙二醇(DEG)、乙二醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

抗氧剂:1010,168,德国巴斯夫有限公司;

PE蜡:NM-94,东莞康锦新材料科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:GFL-230,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司;

密炼机:XH-420,上海盈北机械设备厂;

微型注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

万能材料试验机:336730KN,美国英斯特朗公司;

摆锤冲击仪:7614,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7610 F,日本电子株式会社;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Discovery DSC系列DSC25,美国TA instruments公司;

热重-红外联用分析仪:TGA4000,美国珀金埃尔默股份有限公司;

核磁共振(NMR)波谱仪:ADVANCE-400 Hz,瑞士BRUKER公司;

熔体流动速率(MFR)仪:MFI-1211,承德市金建

检测仪器有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 PET的醇解及CaCO₃的改性

选用DEG作为PET醇解反应的降解剂,乙酸锌作为PET醇解反应的催化剂,如图1所示。当酯基:羟基的物质的量比为1:2时,PET在190℃下降解生成的主要产物为BHET,可能还存在少量的双(2-羟乙基)对苯二甲酸二乙酯(BHDT)和2-羟乙基[2-

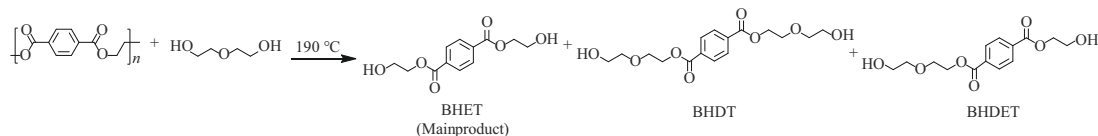


图1 PET的醇解

Fig. 1 Alcoholysis of PET

1.3.2 环氧超支化聚酯扩链剂(EHBP)的制备

在带有搅拌装置的三颈烧瓶中按物质的量比(1:3)加入PET降解产物和偏苯三酸酐在130℃下反应10 h,催化剂为磷酸,再加入过量环氧氯丙烷在120℃下继续反应3 h后真空抽出过量的环氧氯丙烷。在50℃条件下用乙醇溶解并加入氢氧化钠固体进行反应,900 mL水洗两次,减压蒸馏后得到焦黄色黏稠的环氧超支化聚酯扩链剂EHBP,如图2所示。将偏苯三酸酐与乙二醇作为原料,同样磷酸为催化剂,加入过量的环氧氯丙烷,最后减压蒸馏得到EHBP(对照)。

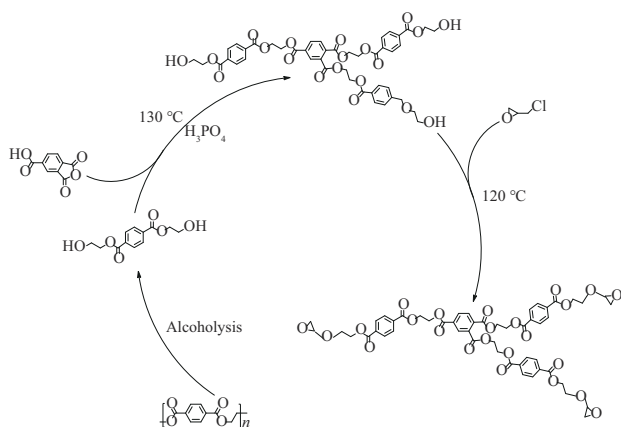


图2 合成EHBP的反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of synthetic EHBP

1.3.3 PBAT/PLA/CaCO₃复合材料的制备

先将PBAT, PLA在70℃的鼓风干燥箱中干燥24 h,再将PBAT, PLA, EHBP及改性CaCO₃按表1中的比例混合均匀,放入密炼机中熔融共混,密炼机料斗温度设置为190℃,料温190℃,螺杆转速为30 r/min,切粒并干燥。制备好的样品切粒再用微型

(2-羟乙氧基)乙基]对苯二甲酸酯(BHDET)^[15]。将PET醇解产物与三乙醇胺等助剂进行复配(质量比1:1)得到复配改性剂。将CaCO₃置于高速混合机中设置温度80℃干燥4 h,将干燥好的CaCO₃与复配改性剂按一定比例加入高混机中共混30 min,即得改性完成的CaCO₃粉体。设定高混机转速为900 r/min,高混机物料温度为95℃。

表1 复合材料各组份质量比

Tab. 1 Mass ratio of each component of the composite

Sampl es	PLA	PBAT	Modified CaCO ₃	Antioxidant 168	Antioxidant 1010	PE wax	EHBP
1	30	70	20	0.2	0.1	0.5	0
2	30	70	20	0.2	0.1	0.5	0.2
3	30	70	20	0.2	0.1	0.5	0.4
4	30	70	20	0.2	0.1	0.5	0.6
5	30	70	20	0.2	0.1	0.5	0.8
6	30	70	20	0.2	0.1	0.5	1

注塑机制出力学性能测试样条(注射温度为175℃)。

1.4 性能测试及结构表征

(1) FTIR分析。取适量EHBP样品,用FTIR仪进行成分分析,扫描次数为20次,扫描分辨率为4 cm⁻¹,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹。

(2) NMR分析。以氘代氯仿为溶剂,称取5~10 mg样品放入核磁管,并加入1 mL溶剂,待样品完全溶解后进行测试,NMR测试条件为400 Hz。

(3) DSC分析。取PBAT/PLA复合材料颗粒5~10 mg,放入铝坩埚,从25℃升温至200℃,保温5 min后,降温至-40℃,再升温至200℃,升温、降温速率均为10℃/min。PBAT/PLA的结晶度由公式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度,单位%; ΔH_m 为样品的熔融焓,单位J/g; ΔH_{cc} 为样品的冷结晶焓,单位J/g; ΔH_0 为PBAT在100%结晶时的熔融焓,其值为114 J/g。

(4) SEM分析。收集PBAT/PLA复合材料冲击后的样条,将断面制备成小样,经喷金处理后采用

SEM观察冲击断面的微观形貌,加速电压1.0 kV,放大倍数为500~5 000倍。

(5) MFR测试。将样品干燥24 h后选取5~8 g,通过MFR仪测定流动性。按照GB T 3682-2000测试方法,设置温度为190 °C,挤出物时间间隔为30 s,载荷2.16 kg,切样次数为5次。

(6)力学性能测试。采用微型注塑机注射得到完整的哑铃型拉伸样条和长方形样条,用缺口制样机切割制备V型缺口样条。用电子万能材料试验机和摆锤冲击仪测试力学性能,冲击强度按GB/T 1843-2008,选用2.75J摆锤测试。拉伸性能按GB/T 1040.2-2006,以20 mm/min的拉伸速率,对10 mm×3 mm×3 mm哑铃型样条进行测试,每个样条至少测量5次,然后求取平均值。

2 结果及讨论

2.1 醇解产物对CaCO₃的改性效果及机理分析

在500~4 000 cm⁻¹的波数范围内,FTIR揭示了醇解产物官能团的伸缩振动,这些振动在特定波数附近产生显著的吸收峰。图3为PET醇解产物的FTIR图谱。在3 408.8 cm⁻¹处的吸收峰对应于醇解产物中的游离羟基(—OH)的伸缩振动。在3 000~2 800 cm⁻¹的区域内,观察到一系列宽吸收峰,这归因于醇解产物中低聚物烷基(C—H)的伸缩振动。在1 714.56 cm⁻¹处的吸收峰与酯基(C=O)的伸缩振动相对应,表明醇解过程中酯键的形成。1 505.45 cm⁻¹处的吸收峰可归因于芳香环上的C=C双键伸缩振动,而1 453.43 cm⁻¹处的吸收峰则是由于苯环上C—H的面外弯曲振动所致。1 266.79 cm⁻¹处的吸收峰归属于酯类中的羰基(C=O)的不对称弯曲振动,而727.47 cm⁻¹处的吸收峰则是苯环上C—H的面内振动所致。在3 300 cm⁻¹附近并未出现第二个含醚键影响的羟基结构,说明PET经过醇解后已基本转化为BHET。

CaCO₃作为无机物,与粉体改性剂中的亲水基团具有显著的亲和力,易于形成类似化学键的结合。这种结合促使亲油基团定向附着于CaCO₃微粒表面,形成单分子膜,显著改善了CaCO₃在聚烯烃等高聚物基体中的分散性和亲和性^[16]。此外,这种改性增强了CaCO₃与高聚物基体间的界面作用,从而提高了材料的增韧和增容效果。图4为改性前后CaCO₃样品的FTIR谱图。其中712.64 cm⁻¹和872.29 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于CaCO₃中O—C

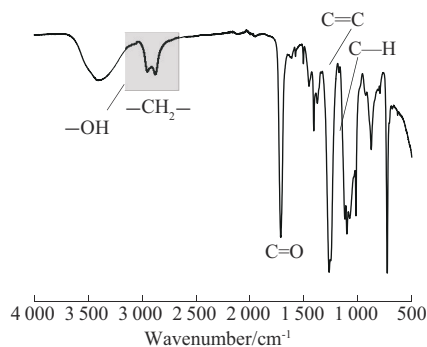


图3 PET醇解产物的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of PET alcoholysis product

—O键的面内弯曲振动和CO₃²⁻的面外变形振动。CaCO₃改性后,在2 989.95, 2 889.2 cm⁻¹和1 066.43 cm⁻¹处的吸收峰发生明显变化,这些变化分别与PET降解产物中的亚甲基结构的C—H伸缩振动和酯基中的C—O伸缩振动相关。PET醇解产物中的低聚物水解烷基在CaCO₃表面形成单分子膜,改性后CaCO₃的FTIR谱图中出现的亚甲基的伸缩振动峰表明改性剂已成功包覆于CaCO₃表面。

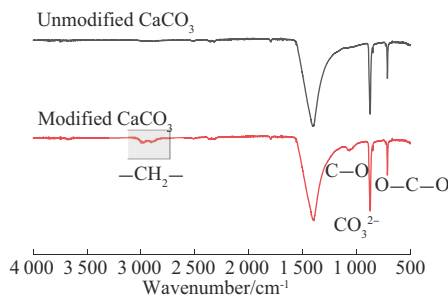


图4 改性前后CaCO₃的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CaCO₃ before and after modification

2.2 EHBP结构及增容机理分析

图5为EHBP的FTIR谱图。为了证明成功以降解产物为原料合成出了EHBP,实验中设置了对照组。以乙二醇为原料制备的EHBP(对照)作为参照,与以PET降解产物制备的EHBP作对比。EHBP

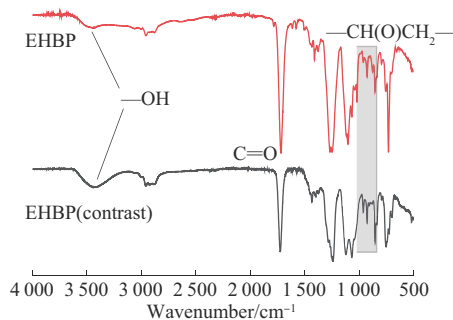


图5 EHBP的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of EHBP

在 $3\,425.31\text{ cm}^{-1}$ 处显示出强吸收状态,对应羟基的伸缩振动,羟基是由于少数反应不完全的环氧基团发生开环反应,环氧环开裂而产生。偏苯三酸酐与 PET 醇解产物通过酯化反应形成酯基,故在 $1\,717.04\text{ cm}^{-1}$ 处出现酯键上羰基的伸缩振动吸收峰。波长在 $1\,860\sim 1\,740\text{ cm}^{-1}$ 区间内并未观察到酸酐的羰基伸缩振动强吸收峰,表明酯化反应完全。谱图在 905.55 cm^{-1} 处出现环氧基团的特征峰,说明笔者根据 PET 降解产物所制备的 EHBP 成功接枝环氧基团。

图 6 为 EHBP 的核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$),氘代氯仿作为溶剂。化学位移 δ 为 8.12 处的峰可归属于苯环上的氢,4.47 处为 $-\text{OCH}_2-$ 上的氢,3.63 可归于环氧基团中的氢,而 2.1~1.9 为主链上 $-\text{CH}_2-$ 的氢,峰形较为复杂。相关基团、结构均能与 EHBP 的 FTIR 谱图对应。FTIR 与 $^1\text{H NMR}$ 均表明成功合成了端环氧基的多芳环超支化聚酯扩链剂 EHBP。

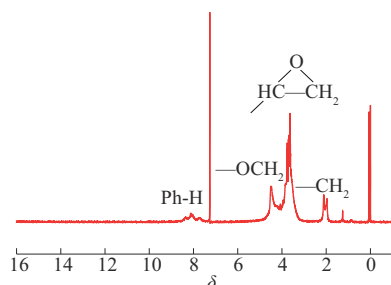


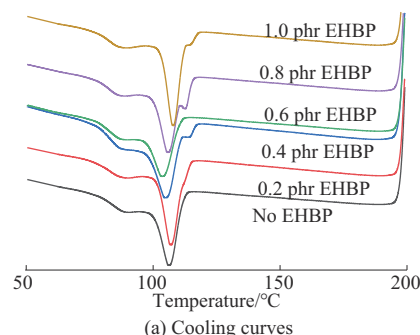
图 6 EHBP 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Fig. 6 $^1\text{H NMR}$ spectrum of EHBP

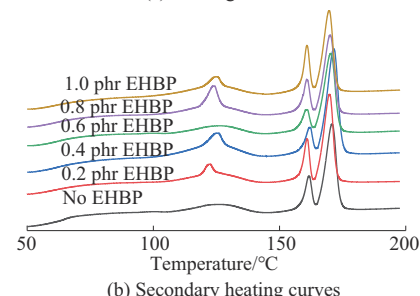
扩链剂分子结构中具有多个高活性的环氧基团,这些基团极易与含有活泼氢的官能团(如羧基、羟基、酰胺基等)发生反应。当含有两个及以上环氧基团的化合物与多官能团的化合物反应时,可以形成具有三维交联结构的聚合物^[17]。PLA, PBAT 的末端都含有羟基、羧基,扩链剂中的大量环氧基团在进入共混体系后,与 PLA, PBAT 的端羟基、端羧基发生开环加成反应,形成共聚物,借此改善二者之间的界面不相容性,达到提高共混体系性能的效果^[18]。

2.3 结晶和熔融行为分析

图 7 为 EHBP 扩链剂增容 PBAT/PLA 复合材料的 DSC 曲线,表 2 为相应的热性能参数。结合图 7 和表 2 可知,环氧超支化扩链剂的加入,对 PBAT/PLA 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)的影响并不大, T_g 均在 $63\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, T_m 保持在



(a) Cooling curves



(b) Secondary heating curves

图 7 扩链剂 EHBP 增容 PBAT/PLA 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of PBAT/PLA composites compatibilized by chain extender EHBP

表 2 扩链剂 EHBP 增容 PBAT/PLA 共混体系的 DSC 数据

Tab. 2 DSC data of PBAT/PLA blends enhanced by chain extender EHBP

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
No EHBP	64.95	106.27	170.78	1.93	16.58	15.65
0.2 phr EHBP	62.45	107.18	169.75	1.97	16.35	15.36
0.4 phr EHBP	63.27	104.84	171.49	0.76	13.85	13.98
0.6 phr EHBP	62.32	103.50	170.30	0.82	14.41	14.52
0.8 phr EHBP	63.21	105.90	170.05	1.14	14.60	14.38
1.0 phr EHBP	63.37	107.87	169.66	0.96	12.92	12.78

Notes: T_{cc} is cold crystallization temperature; ΔH_{cc} is enthalpy of cold crystallization; ΔH_m is enthalpy of melting; X_c is crystallinity.

$170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。而结晶温度(T_c)随着扩链剂的添加,有较为明显向高温移动趋势,这是由于扩链剂的加入使得 PBAT 形成接枝嵌段,使其分子量增大,嵌段的排列由有序向无序发展,所以结晶需要更高的温度。在二次升温曲线中的低温峰是升温过程中形成的较为不完善的晶体熔融峰。这表明 EHBP 扩链剂中的高活性环氧基团与体系中的羧基、羟基发生了开环加成反应,形成了扩链大分子 PLA-g-PBAT, 这些接枝链团聚在一起形成小的晶核。从表 2 可以看出,随着 EHBP 添加量的增加,复合材料的结晶度呈现出逐渐降低的趋势,在 EHBP 添加量为 1.0 份时达到最低。这一现象表明,复合材料结晶能力的降低与 EHBP 的添加存在密切关联性。进一步分析发现,当 EHBP 加入复合材料后,其在体系内部引发了

酯交换反应,促进了PBAT与PLA两相的均匀混合,从而显著提高了两者的相容性。酯交换反应的进行,不但改善了两相的微观结构,还有助于形成更为均匀的分子链结构^[19]。

2.4 微观形貌分析

图8为复合材料微观形貌SEM图。在未加扩链剂之前,如图8a所示,在PBAT/PLA复合材料的微观结构中,可以观察到许多孔洞和不规则颗粒的突出,这表明PLA与PBAT之间的界面相容性不佳。当复合材料受到外力作用时,分散相颗粒与基体之间的结合力较弱,这可能导致分散相颗粒从基体中分离。图8b显示,当加入扩链剂EHBP含量为0.2份时,能观察到孔洞有所减少,但PBAT颗粒仍然分散于基体中,表明扩链剂能够改善相容性但少量的扩链剂对PBAT/PLA复合材料相容性不能起到很大作用。如图8c所示,随着扩链剂EHBP含量的增加,复合材料界面变得平滑,由于扩链剂EHBP中的环氧基团参与反应,有利于复合材料分子间的结合,减少孔洞,起改善相界面的效果。但由于基体间存在空隙,使得界面存在一定凹陷。当添加扩链剂EHBP含量达到0.6份时,可以观察到复合材料两

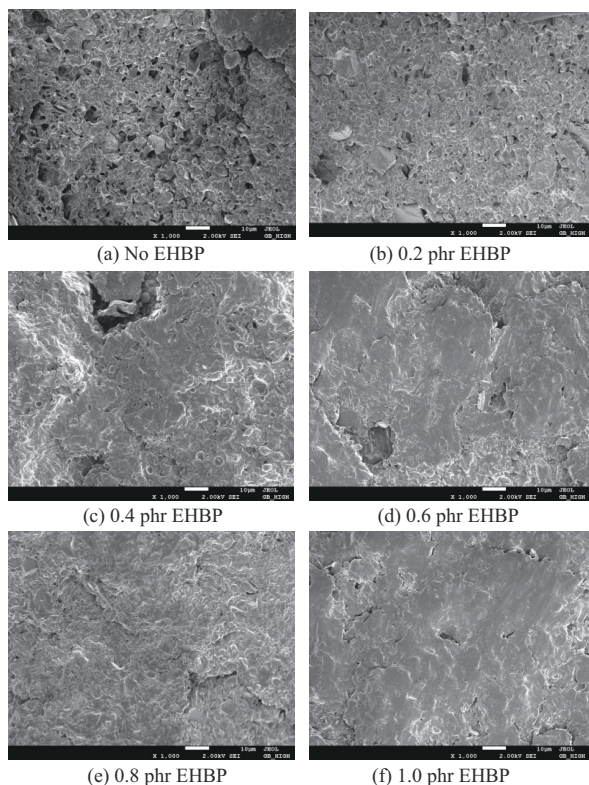


图8 EHBP增容PBAT/PLA复合材料的微观形貌SEM照片

Fig. 8 SEM photos of the microstructure of PBAT/PLA composites compatibilized by EHBP

相界面结合程度得到大幅度提升,表明随着扩链剂的增加,PLA和PBAT大分子间的结合力也随之增强,相容性得到明显改善。

2.5 MFR分析

图9为不同EHBP添加量下复合材料的MFR。由图9可以观察到,将EHBP添加到复合材料中,熔融状态下的材料流动性明显下降。添加0.6份EHBP的流动速率最慢,MFR由26.61 g/10 min下降到10.95 g/10 min。说明EHBP扩链剂与复合材料的基团相互作用,分子链段扩增,相互交叉连接,阻碍分子间运动,使流动性下降。

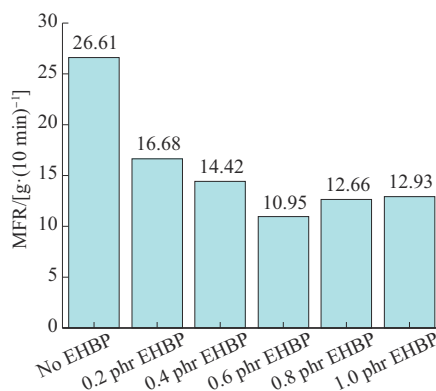


图9 不同EHBP添加量的PBAT/PLA/CaCO₃复合材料的MFR

Fig. 9 MFR of PBAT/PLA/CaCO₃ composites with different EHBP addition amount

2.6 力学性能

图10为EHBP增容PBAT/PLA/CaCO₃复合材料的力学性能,包括不同EHBP添加量下复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率。由图10可以看出,随着EHBP添加量的不断增加,复合材料的各项力学性能总体呈现先上升后下降的趋势。当EHBP添加量达到0.6份时,PBAT/PLA/CaCO₃复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率均最佳。缺口冲击强度由6.48 kJ/m²增强到43.02 kJ/m²,拉伸强度由10.15 MPa增强到24.59 MPa,断裂伸长率由11.8%增加到56.72%。环氧超支化扩链剂在复合材料中发挥了显著的增容作用,有效降低了PBAT与PLA两相界面之间的表面张力,并增强了界面间的黏接强度,实现了力学性能的显著提升。虽然EHBP添加量超过0.6份后力学性能略有下降,但总体还是优于未添加EHBP时的性能。

3 结论

(1) PET醇解产物中的酯类低聚物在CaCO₃表面形成物理包覆,亚甲基等基团的表征证明了

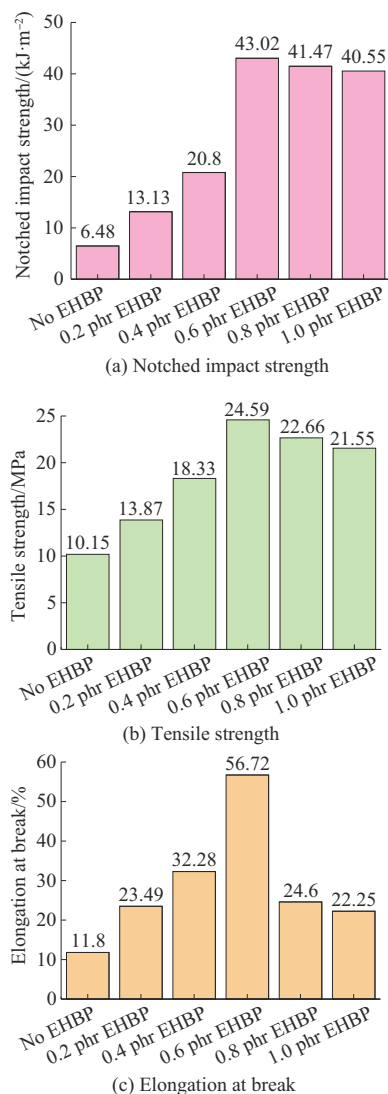


图10 不同EHBP添加量PBAT/PLA/CaCO₃复合材料的力学性能
Fig. 10 Mechanical properties of PBAT/PLA/CaCO₃ composites with different EHBP addition amount

CaCO₃改性成功。而将常规方法制备的环氧超支化扩链剂与本实验通过PET醇解产物制备的EHBP作对比,FTIR, ¹H NMR测试发现EHBP酯化完全并成功接枝环氧基团。

(2)随着EHBP添加量的增加,PBAT/PLA体系在热力学行为上表现为结晶温度上升,结晶度下降。复合材料的微观形貌的界面轮廓由清晰逐渐转为模糊,断面上的孔洞明显减少。当扩链剂EHBP含量达到0.6份时,明显观察到二者的相容性得到大幅度提升,表明扩链剂有效改善PLA和PBAT大分子间的结合力。

(3)适量扩链剂的添加,可以制备力学性能优异的PBAT/PLA复合材料。当EHBP添加量为0.6份时缺口冲击强度由6.48 kJ/m²增加到43.02 kJ/m²,拉

伸强度由10.15 MPa增加到24.59 MPa,断裂伸长率由11.8%增加到56.72%。添加0.6份时材料的MFR由26.61 g/10 min下降到10.95 g/10 min。EHBP添加量超过0.6份时,力学性能虽略有下降,但总体还是优于未添加扩链剂的性能。

参考文献

- [1] 康菡子,袁璐璇,王彦博,等.废旧PET聚酯回收利用进展[J].塑料,2021,50(5):61-66.
KANG Hanzhi, YUAN Luxuan, WANG Yanbo, et al. Research progress of waste PET recycling[J]. *Plastics*, 2021, 50(5):61-66.
- [2] 罗中,程瑾.废PET聚酯化学解聚及应用研究进展[J].精细石油化工,2021,38(1):72-78.
LUO Zhong, CHENG Jin. Research progress in chemical depolymerization and application of waste PET polyester[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2021, 38(1):72-78.
- [3] NGO D M, LEE K, HO L N T, et al. Direct conversion of waste polyesters to low molecular weight polyols for polyurethane production[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 205. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2022.110147.
- [4] 鲍毅楠.废旧PET降解制备聚氨酯弹性体材料及改性研究[D].北京:北京石油化工学院,2022.
BAO Yinan. Preparation and modification of polyurethane elastomer materials by degradation of waste PET[D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Engineering, 2022.
- [5] CHAN K, ZINCENKO A. Design and synthesis of functional materials by chemical recycling of waste polyethylene terephthalate (PET): Opportunities and challenges[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 433:139828.1-139828.17.
- [6] RIGOLIN T R, COSTA L C, CHINELATTO M A, et al. Chemical modification of poly (lactic acid) and its use as matrix in poly (lactic acid) poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63:542-549.
- [7] SUN J, HUANG A, LUO S, et al. Effect of chain extender on morphologies and properties of PBAT/PLA composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, 36(3):1 175-1 186.
- [8] 史鹏伟,郭品强,汤俊杰.高环氧基功能聚合物对PBAT/PLA复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(7):140-146, 153.
SHI Pengwei, GUO Pinqiang, TANG Junjie. Effect of high epoxy functional polymers on the properties of PBAT/PLA composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):140-146, 153.
- [9] ZHAO X, YU J, WANG X, et al. Strong synergistic toughening and compatibilization enhancement of carbon nanotubes and multifunctional epoxy compatibilizer in high toughened polylactic acid (PLA)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126204.

- [10] 李璐瑶, 高建峰, 徐鼎, 等. 多元环氧扩链剂改性PLA/PBAT薄膜的制备与性能表征[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8):8-14.
LI Luyao, GAO Jianfeng, XU Nai, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT films modified with multiple epoxy extenders[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):8-14.
- [11] 路思源, 陈振斌, 刘阳冬, 等. 生物基环氧端基超支化结构聚合物增韧环氧树脂的研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(11):116-120.
LU Siyuan, CHEN Zhenbin, LIU Yangdong, et al. Research progress in toughening epoxy resins with bio-based epoxy terminal hyperbranched structural polymers[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(11):116-120.
- [12] 史向阳, 夏学莲, 赵海鹏, 等. PBAT/PLA 共混体系反应性增容机理研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(3):61-72.
SHI Xiangyang, XIA Xuelian, ZHAO Haipeng, et al. Research progress of reactive compatibilization mechanism of PBAT/PLA blend system[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(3):61-72.
- [13] 吴伟锋, 邱藤, 姜磊, 等. 超支化聚合物增韧环氧树脂及阻尼减振性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2):114-119.
WU Weifeng, QIU Teng, JIANG Lei, et al. Study on hyperbranched polymer toughened epoxy resin and the damping performance[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(2):114-119.
- [14] 王翠芳, 黎焕敏, 随献伟, 等. 废弃塑料的回收及高值化再利用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1):335-342.
WANG Cuifang, LI Huanmin, SUI Xianwei, et al. Recycling and value-added utilization of waste plastics[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1):335-342.
- [15] 王勇, 王杰, 张须臻, 等. 乙二醇/二甘醇联合醇解废聚酯及其产物分析[J]. 合成纤维, 2021, 50(5):1-5, 32.
WANG Yong, WANG Jie, ZHANG Xuzhen, et al. Ethylene glycol/diethylene glycol combined alcoholysis waste polyester and its product analysis[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(5):1-5, 32.
- [16] 王千, 谭必恩. 重质碳酸钙改性研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(z1):137-143.
WANG Qian, TAN Bien. Research progress on modification of heavy calcium carbonate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(z1):137-143.
- [17] 赵海鹏, 胡顺朋, 夏学莲, 等. 扩链剂增容PBAT/PLA共混体系结构及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10):131-137.
ZHAO Haipeng, HU Shunpeng, XIA Xuelian, et al. Structures and properties of PBAT/PLA composites with chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):131-137.
- [18] 夏学莲, 史向阳, 赵海鹏, 等. 环氧/异氰酸酯扩链增容PBAT/PLA复合材料的机理研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(3):266-274.
XIA Xuelian, SHI Xiangyang, ZHAO Haipeng, et al. Progress on mechanism of epoxy/isocyanate chain-enlarging compatibilization of PBAT/PLA composites[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(3):266-274.
- [19] 邵菲菲, 刘立志. PBAT/PLA共混物的热力学性能和结晶性能的研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(6):86-91.
GAO Feifei, LIU Lizhi. Study on thermodynamic and crystallization properties of PBAT/PLA blends[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(6):86-91.