

# PBAT/PLA 共混体系反应性增容机理研究进展

史向阳<sup>1</sup>, 夏学莲<sup>1</sup>, 赵海鹏<sup>1</sup>, 周鹏飞<sup>2</sup>, 张越新<sup>1</sup>,  
马一超<sup>1</sup>, 李东伟<sup>1</sup>, 刘嘉旋<sup>1</sup>

(1. 河南城建学院材料与化工学院, 河南 平顶山 467036;

2. 河南神马尼龙化工有限责任公司, 河南 平顶山 467013)

**摘要:** **目的** 综述聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯/聚乳酸(PBAT/PLA)共混体系反应性增容机理的研究进展。**方法** 通过归纳 PBAT/PLA 体系的 4 类反应性增容机理, 即催化酯交换反应, 引发支化和交联反应, 端羟基与酸酐反应, 端羧基与氨基反应。比较各类反应性增容方式的优缺点, 展望 PBAT/PLA 体系反应性增容的发展前景。**结果** 采用多种反应性增容方式可有效提高相容性, 但其增容机理各不相同。酯交换催化剂可催化 PBAT 与 PLA 发生酯交换反应, 生成 PBAT-PLA 共聚物, 达到增容的目的。过氧化物可分解为活性自由基, 引发生成 PBAT-PLA 共聚物。含有二酸酐基团或多氨基的增容剂, 可分别与聚酯的端羟基、端羧基反应生成 PBAT-PLA 共聚酯。**结论** 这些增容剂与聚酯的端基发生反应, 在一定程度上抵消了热降解造成的分子量降低。在过量添加带有多个活性官能团的增容剂时, 还可能发生支化、交联反应。在反应性增容过程中, 还伴随着热老化、水解、酯化、酯交换等不可控反应的发生。

**关键词:** 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇; 聚乳酸; 相容性; 反应性增容; 机理

**中图分类号:** TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)03-0061-12

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.008

## Research Progress of Reactive Compatibilization Mechanism of PBAT/PLA Blend System

SHI Xiang-yang<sup>1</sup>, XIA Xue-lian<sup>1</sup>, ZHAO Hai-peng<sup>1</sup>, ZHOU Peng-fei<sup>2</sup>,  
ZHANG Yue-xin<sup>1</sup>, MA Yi-chao<sup>1</sup>, LI Dong-wei<sup>1</sup>, LIU Jia-xuan<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Henan Pingdingshan 467036, China; 2. Henan Shenma Nylon Chemical Co., Ltd., Henan Pingdingshan 467013, China)

**ABSTRACT:** The work aims to review the research progress of the reactive compatibilization mechanism of PBAT/PLA blend system. Five types of reactive compatibilization mechanisms of PBAT/PLA system were summarized, including catalyzing transesterification reaction, initiating branching and crosslinking reaction, reaction between terminal hydroxyl group and acid anhydride, and reaction between terminal carboxyl group and amino group. The advantages and disadvantages of various reactive compatibilization methods were compared, and the development prospect of reactive compatibilization of PBAT/PLA system was prospected. The compatibility could be effectively improved by multiple reactive compatibilization methods, but the mechanisms of various reactive compatibilization were different. The transesterification catalyst could catalyze the transesterification reaction between PBAT and PLA to generate PBAT-PLA copolyester to achieve the purpose of increasing compatibility. Peroxide could decompose into active free radicals and initiate the formation of PBAT-PLA copolyester. The compatibilizers with dianhydride groups and amino groups could react with

收稿日期: 2022-03-11

基金项目: 平顶山市重大科技攻关项目(2020ZD05); 河南省高等学校重点科研项目(22B430008); 河南城建学院省级大学生创新创业训练计划(202211765014)

作者简介: 史向阳(1986—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料成型加工。

the —OH and —COOH respectively to form PBAT-PLA copolyester. These compatibilizers react with terminal groups of polyesters to offset the decrease in molecular weight caused by thermal degradation to a certain extent. The excess compatibilizers with more than two functional groups may cause branching or crosslinking reaction. The reactive compatibilization is also accompanied by uncontrollable reactions, such as thermal aging, hydrolysis, esterification, and transesterification.

**KEY WORDS:** poly(butylene adipate-co-terephthalate); polylactic acid; compatibility; reactive compatibilization; mechanism

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇共聚酯(PBAT)由己二酸、对苯二甲酸、丁二醇共聚而成<sup>[1]</sup>,可看作对苯二甲酸丁二醇酯(BT)与己二酸丁二醇酯(BA)的共聚物<sup>[2]</sup>,兼具聚己二酸丁二醇(PBA)和聚对苯二甲酸丁二醇(PBT)的特性。在PBAT的大分子链上,PBT段含有刚性的苯环结构,赋予了PBAT较高的强度<sup>[3]</sup>、硬度;PBA为柔顺的脂肪链段,赋予了PBAT较高的冲击强度和断裂伸长率<sup>[4]</sup>。在PBAT的分子结构中,己二酸与对苯二甲酸的比例对PBAT性能的影响较大。当对苯二甲酸的比例较高时,PBAT的性能较为接近于PBT。当己二酸的含量较高时,PBAT的性能较为接近于PBA<sup>[5]</sup>。目前,工业化生产的PBAT的力学性能较为接近于PBA,具有较好的柔韧性、延展性<sup>[6]</sup>,同时还具有良好的生物降解性能<sup>[7]</sup>,被广泛应用于农用地膜<sup>[8]</sup>、手提袋等方面。

聚乳酸是一种线性、热塑性<sup>[9]</sup>的脂肪族聚酯<sup>[10]</sup>,具有较高的强度、模量、硬度,以及良好的生物相容性<sup>[11]</sup>、生物降解性<sup>[12-13]</sup>和可堆肥性<sup>[14]</sup>等。另外,合成聚乳酸所用的原料是乳酸或丙交酯,可通过自然界中的淀粉发酵制得,来源于自然界,废弃后又回归自然<sup>[15]</sup>,绿色环保<sup>[16]</sup>。然而,聚乳酸的冲击强度低<sup>[17-18]</sup>、脆性大<sup>[19]</sup>、断裂伸长率低<sup>[20]</sup>,限制了其广泛应用<sup>[21-22]</sup>。

将PBAT与PLA物理共混<sup>[23-24]</sup>,结合两者各自的优势<sup>[25]</sup>,制备出高强度、高模量、高韧性<sup>[5]</sup>、可生物降解的PBAT/PLA复合材料<sup>[26-28]</sup>,已成为研究的热点<sup>[29-30]</sup>。还可在PBAT/PLA体系中添加其他改性剂,赋予其抗菌性<sup>[31]</sup>、高弹性<sup>[32]</sup>等。然而,PLA的酯基含量较高,极性较强;PBAT的脂肪烃链段含量高,酯基含量低,极性较弱。PLA和PBAT为热力学不相容体系,在其混合时,相容性较差,界面黏结强度较低,容易出现相分离,应力不能在体系内部高效传递,导致复合材料的综合力学性能较差<sup>[33]</sup>。由此,对PBAT/PLA体系进行增容改性<sup>[34]</sup>,以提高PBAT与PLA之间的相容性,成为制备综合力学性能优良的PBAT/PLA复合材料的关键性技术<sup>[32]</sup>。

在PBAT/PLA共混体系中加入相容剂是提高两相相容性最简单、最高效的方法,根据相容剂作用的不同,又可分为物理增容<sup>[35-36]</sup>和化学增容。

物理增容利用增容剂与高聚物基体之间产生的相互作用(如分子间作用力、离子-离子间作用力、氢键等),提高本不相容的PBAT与PLA两相之间的相容性。这种增容方式主要是增加分子间的作用力,作用力较弱,不足以承受较大的外力,容易发生相界面脱粘,导致共混体系的综合力学性能较差,其改性

效果不如化学增容。

化学增容又称反应性增容,在PBAT/PLA共混体系中加入酯交换催化剂、引发剂、扩链剂<sup>[37-40]</sup>、交联剂<sup>[41]</sup>等,使PBAT与PLA的分子链发生链交换,或聚酯的端羧基、端羟基与增容剂之间发生反应,使本不相容的PBAT与PLA两相之间通过共价键桥接。

与物理增容相比,反应性增容是将PBAT与PLA通过共价键连接起来,而不是通过加强分子间的相互作用,共价键是化学键,其相互作用力远远强于分子间的作用力,因此反应性增容能有效增强界面黏结力。下面将详细阐述PBAT/PLA共混体系的4种反应性增容机理:催化酯交换反应,过氧化物引发聚酯发生支化和交联反应,聚酯的末端羟基与酸酐反应,聚酯的末端羧基与氨基反应。这4种反应均能生成PBAT-PLA共聚酯,以提高体系的相容性。酯交换催化剂可催化PBAT与PLA发生酯交换反应,生成PBAT-PLA共聚物。过氧化物可分解为活性自由基,引发生成PBAT-PLA支化或交联共聚物。含有二酸酐基团的增容剂可与聚酯的末端羟基反应生成PBAT-PLA共聚酯,含有多氨基的增容剂可与聚酯的末端羧基反应生成PBAT-PLA共聚酯,最终达到反应性增容的效果。

## 1 通过酯交换反应生成 PBAT-PLA 共聚酯

酯交换催化剂是一种常用的提高聚酯混合体系相容性的反应性增容剂。将酯交换催化剂加入PBAT/PLA共混体系中,催化PBAT与PLA发生酯交换反应,生成PBAT-PLA共聚酯,以提高体系的相容性。在该类反应中,酯交换催化剂仅起到催化剂的作用,催化2种聚酯大分子之间发生反应,并未与PBAT、PLA的端基发生反应,催化剂本身也未通过化学键构成大分子的一部分。采用这种方法提高聚合物复合体系的相容性具有一定的局限性,只能催化2种酯基发生反应,只适合于提高2种聚酯之间的相容性。

Coltelli等<sup>[42]</sup>以钛酸四丁酯为催化剂,催化PBAT与PLA在共混过程中发生酯交换反应,生成PBAT-PLA共聚酯,反应效果与反应时间、钛酸四丁酯添加量有关。滴定结果显示,反应性—OH只存在于PBAT中,表明在混合时间较短时,界面处PBAT的—OH与PLA的酯基或—COOH发生反应,过程如图1所示。经酯交换催化改性后,复合材料的硬度减

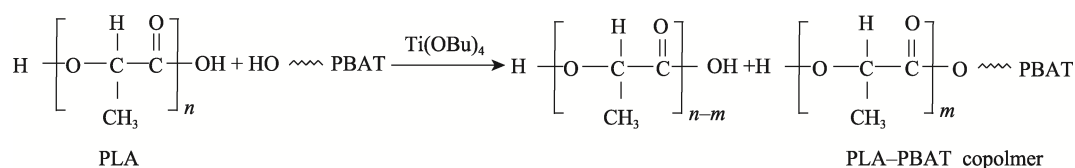
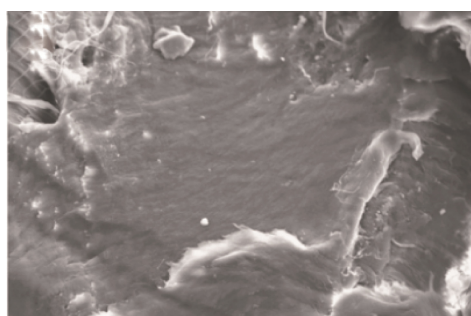


图 1 钛酸四丁酯催化 PBAT 与 PLA 发生酯交换反应

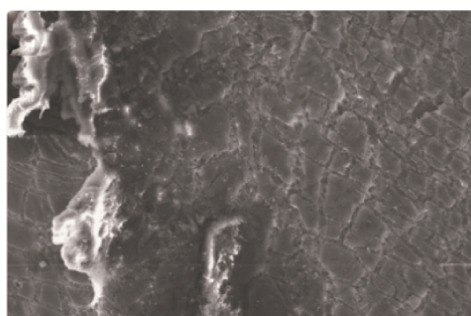
Fig.1 Transesterification between PBAT with PLA catalyzed by tetrabutyl titanate

小;随着混合时间的延长,复合材料的断裂伸长率逐渐增加,表明酯交换反应提高了 PBAT/PLA 体系的相容性。

Lin 等<sup>[43]</sup>在 PBAT、PLA 的熔融挤出过程中添加酯交换催化剂钛酸四丁酯(LBT),所得复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、韧性和硬度都有所提高。在显微镜下观察到未加钛酸四丁酯的共混物断面较光滑,加入钛酸四丁酯后,催化 PBAT 与 PLA 发生了酯交换反应,改善了 PBAT/PLA 的界面相容性,使得断面变得较为粗糙,如图 2 所示。



a 未加LBT



b 加入0.1份LBT

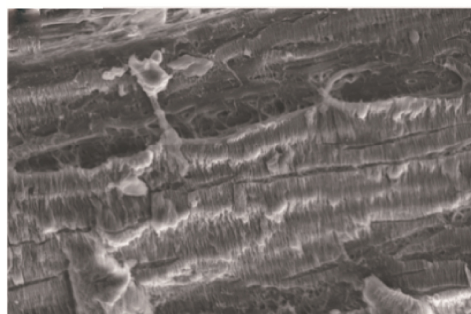
c 加入0.5份LBT<sup>[43]</sup>

图 2 拉伸断面扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrographs of tensile-fractured surface

## 2 过氧化物引发自由基反应生成 PBAT-PLA 支化或交联共聚物

在 PBAT/PLA 共混体系中加入适当的引发剂、交联剂,可引发 PBAT 与 PLA 发生自由基反应,生成 PLA-PBAT 支化或交联共聚物,这也是一种提高 PBAT/PLA 界面相容性的化学方法。该类反应多采用过氧类自由基引发剂或交联剂作为 PBAT/PLA 共混体系的增容剂,其反应性增容机理可概括如下。

1) 过氧化物首先分解为初级自由基,初级自由基从 PBAT、PLA 大分子上夺取氢原子后稳定下来,失去氢原子的 PBAT 和 PLA 变成了 PBAT·和 PLA·长链自由基。

2) PBAT·和 PLA·长链自由基在适当的条件下还可与氧气 O<sub>2</sub> 发生反应,生成 PBAT-O-O·和 PLA-O-O·长链过氧自由基。

3) PBAT·、PLA·长链自由基、PBAT-O-O·、PLA-O-O·长链过氧自由基等 4 种自由基之间可发生两两偶合。当 PBAT·与 PBAT·结合, PBAT·与 PBAT-O-O·结合, PBAT-O-O·与 PBAT-O-O·结合时,发生了交联反应,PLA 同理。当 PBAT·或 PBAT-O-O·与 PLA·或 PLA-O-O·结合时,形成了 PBAT-PLA 共聚酯,起到了增容 PBAT/PLA 共混体系的作用。

4) 在反应过程中还伴随着热降解、链断裂、水解、酯化、酯交换等一系列复杂反应。

Ma 等<sup>[44]</sup>采用 DCP(过氧化二异丙苯)原位增容制备了相容性良好的 PBAT/PLA 复合材料。在适当的条件下,DCP 可分解为初级自由基,初级自由基具有较高的反应活性,可从 PBAT 和 PLA 大分子链上夺取 1 个氢原子,形成 PBAT 和 PLA 长链自由基,如图 3 中①—④所示。这些长链自由基可发生偶合,形成 PBAT-PLA 接枝或交联聚合物。这些反应不仅发生在 PBAT 和 PLA 的界面上,也可能发生在 PBAT 和 PLA 基体中。另外,还可能伴随发生链断裂和链转移反应,整个反应过程非常复杂。DCP 引发 PBAT 与 PLA 发生自由基聚合,形成了 PBAT-PLA 接枝或交联聚合物,使得界面结合强度得到提高,断裂伸长率和冲击强度提高,体系的非牛顿流变行为更加显著,样品的断面形貌发生了显著变化,如图 4 所示。在未加 DCP 时,PBAT 以颗粒状分散于 PLA 基体中,且 PBAT 的尺寸较大。在加入质量分数为 0.1%的 DCP

后, PBAT 仍以颗粒状分散于 PLA 基体中, 但与不加 DCP 的样品相比, 颗粒尺寸减小。在加入质量分数为 0.5% 的 DCP 后, PBAT 的颗粒状分散现象消失, PBAT 与 PLA 无明显的相界面, 表明相容性得到大幅提高。

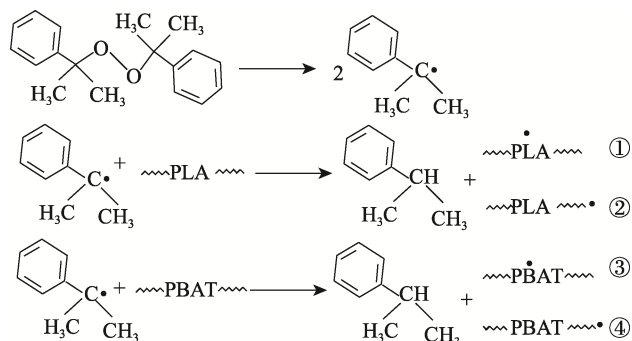
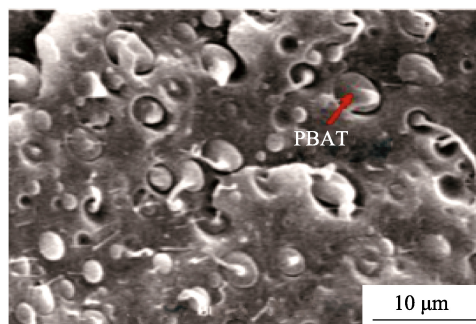
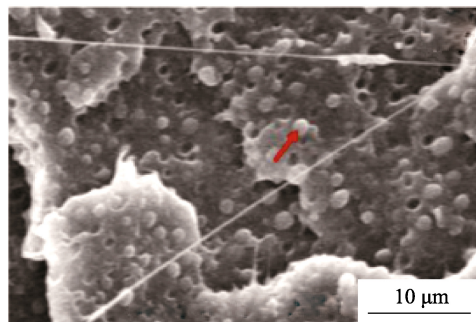


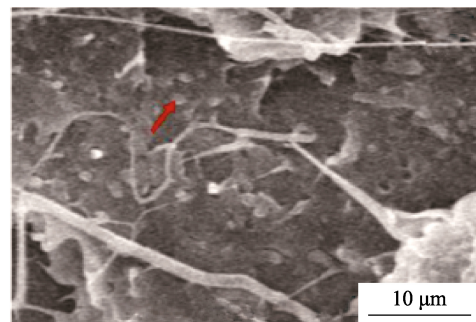
图3 DCP 引发 PBAT 与 PLA 反应生成链自由基  
Fig.3 DCP initiating the reaction of PBAT and PLA to generate long-chain free radicals



a DCP的质量分数为0



b DCP的质量分数为0.1%



c DCP的质量分数为0.5%

图4 PLA/PBAT (80/20) 复合材料的断面形貌<sup>[44]</sup>

Fig.4 Morphology of fracture surface of the PLA/PBAT (80/20) composite<sup>[44]</sup>

双叔丁基过氧异丙基苯 (BIBP) 属于过氧类自由基交联剂, 它分解后无毒、无异味, 是 DCP 潜在的替代品, 其化学结构式如图 5 所示。Ai 等<sup>[45]</sup>采用 BIBP 为交联剂, 制备了相容性良好的 PBAT/PLA 复合材料。在存在 BIBP 的条件下, PBAT 与 PLA 可发生自由基交联反应, 如图 6 所示。BIBP 受热分解成 RO·自由基, RO·从 PBAT、PLA 中夺取氢原子, 从而稳定下来, PBAT、PLA 失去氢原子后形成了 PLA·和 PBAT·长链自由基, 长链自由基两两偶合形成了交联聚合物。此外, 还可能伴随热降解、水解、酯化、酯交换等反应的发生。研究表明, 添加 BIBP 后的 PBAT/PLA 复合材料与未添加 BIBP 的样品相比, 2 种物质的玻璃化转变温度的差距减小, 在扫描电镜照片中可观察到明显的塑性形变, 断裂伸长率和拉伸强度均有提高。以上结果均表明, BIBP 的加入提高了复合材料的相容性。

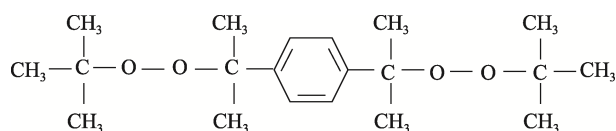


图5 BIBP 的化学结构式  
Fig.5 Chemical structure of BIBP

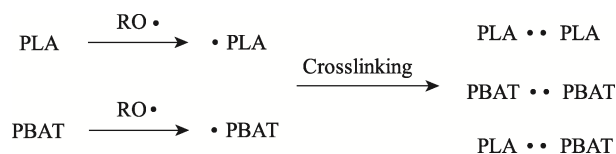


图6 BIBP 引发 PBAT 与 PLA 发生交联反应  
Fig.6 BIBP initiating the crosslinking reaction of PBAT and PLA

Coltelli 等<sup>[46]</sup>以 2,5-二甲基-2,5-双-(叔丁基过氧)己烷为引发剂, 以期在 PBAT/PLA 熔融共混过程中生成 PLA-PBAT 共聚物, 增加共混体系的相容性, 其反应机理如图 7 所示。氧气可参与该自由基反应, 熔融共混过程分别采用氮气、氧气氛围。PLA-PBAT 共聚物可由长链自由基 PBAT·或 PBAT-O-O·与 PLA·或 PLA-O-O·反应来实现。PBAT 与 PLA 在无氧气的条件下进行反应性共混, 所得体系的相容性较差, 这表明 PLA-PBAT 共聚物更倾向于通过 PBAT-O-O·与 PLA-O-O·反应得到。实际上, PBAT-O-O·与 PLA-O-O·长链自由基可通过夺取氢得到氢过氧化物 PLA-O-OH 或 PBAT-O-OH; 氢过氧化物又可分解成 HO·和 PBAT-O·或 PLA-O·自由基, 这些自由基不稳定, 容易生成醛端基。

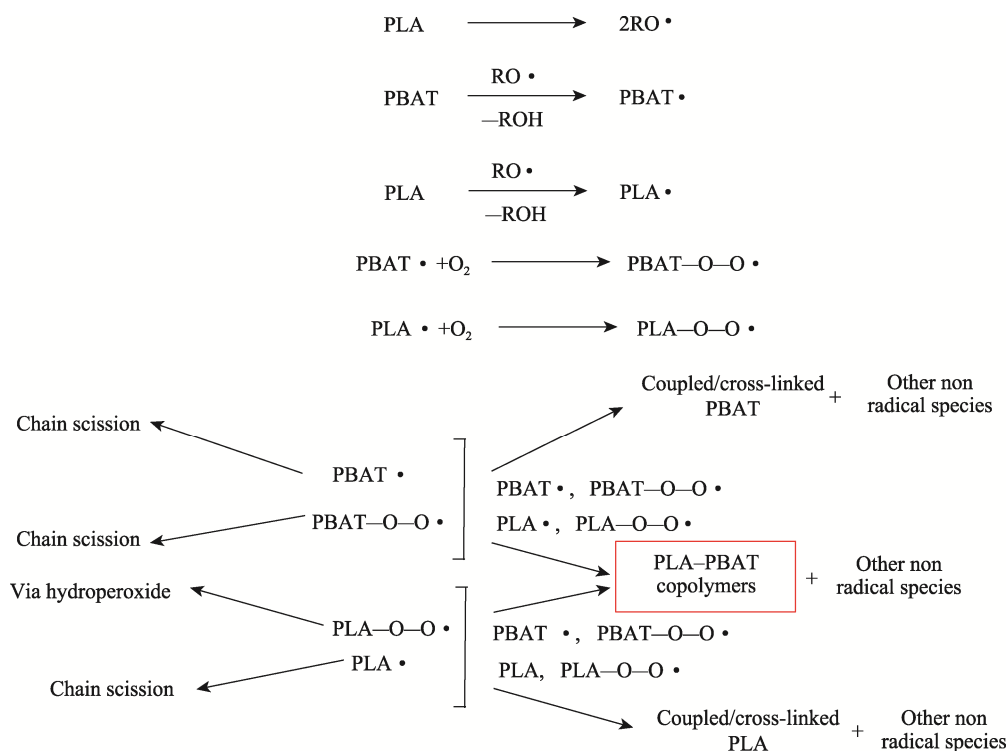


图 7 过氧化物 ROOR 存在条件下 PLA/PBAT 发生的主要反应  
Fig.7 Main reactions of PLA/PBAT in the presence of peroxide ROOR

### 3 端羟基与酸酐反应生成 PBAT-PLA 共聚酯

酸酐可发生水解、醇解和氨解反应。含有二酸酐基团的化合物可作为 PBAT/PLA 共混体系的增容剂, PBAT 和 PLA 上的端羟基可与酸酐基团发生类似于醇解的反应, 将 PBAT 与 PLA 通过化学键连接起来, 从而起到增容的作用。常用的有马来酸酐和邻苯二甲酸酐。马来酸酐又称顺丁烯二酸酐, 其分子中同时含有双键和二酸酐基团, 与聚合物反应可生成聚合物接枝马来酸酐 (Polymer-g-MA), 赋予聚合物二酸酐基团, 酸酐基团的反应活性较高, 易与—OH 发生反应。

二酸酐类化合物反应性增容 PBAT/PLA 共混体系的机理相对复杂, 马来酸酐和邻苯二甲酸酐的增容机理有相似的地方, 但也有区别, 可归纳如下。

1) 马来酸酐含有 1 个双键和二酸酐基团, 可通过引发剂的作用, 将马来酸酐分子上的双键打开后接到聚乳酸大分子上, 生成 PLA-g-MA。此时参与反应的是双键, 二酸酐基团得以保留, 可与聚酯的端羟基发生反应。若 PLA-g-MA 上的酸酐基团与 PLA 的端羟基反应, 则会发生扩链反应。若 PLA-g-MA 上的酸酐基团与 PBAT 的端羟基反应, 生成的产物是 PLA-g-PBAT, 则发生增容反应。

2) 马来酸酐也可与 PLA 或 PBAT 的端羟基直接反应, 此时参与反应的是二酸酐基团, 双键得以保留。此反应对 PBAT/PLA 共混体系无增容作用。

3) 马来酸酐上的双键与 PLA 反应生成 PLA-g-MA 后, PLA-g-MA 与 PBAT 之间存在偶极-偶极相互作用, 也可达到增容 PBAT/PLA 共混体系的效果。

4) 选取适宜的低聚物, 对其进行马来酸酐化, 赋予低聚物二酸酐基团。将马来酸酐化的低聚物作为增容剂加入 PBAT/PLA 共混体系中, PBAT 和 PLA 的端羟基可与二酸酐基团反应, 生成 PBAT-g-PLA 共聚物, 也可能形成支化、交联聚合物, 或发生扩链反应, 增加聚酯的分子量。

5) 与马来酸酐不同, 邻苯二甲酸酐上的苯环的稳定性较好, 苯环基本不参与反应, 只有二酸酐基团可与 PBAT、PLA 的端羟基反应, 发生扩链反应或增容反应。

6) MA 和 DCP 的存在也可能催化或促进 PLA 的降解、水解和分子链断裂, 造成分子量降低。

Phetwarotai 等<sup>[47]</sup>采用 PLA-g-MA 作为 PBAT/PLA 共混体系的增容剂, 可能发生如图 8 所示的扩链、增容反应。当 PLA-g-MA 上 2 个酸酐基团同时与 1 种聚酯发生反应时, 属于扩链。当 PLA-g-MA 上的 1 个酸酐基团与 PLA 发生反应时, 则另一个酸酐基团与 PBAT 反应, 属于增容反应, 有利于提高 PBAT/PLA 共混体系的相容性。研究表明, 经过 PLA-g-MA 反应性增容后, PBAT/PLA 共混体系的冲击强度得到提高。在受到冲击作用力时, PLA 基体中产生的微裂纹在传播过程中会被 PBAT-PLA 界面所阻碍。将 PLA-g-MA 加入 PBAT/PLA 共混体系后, 其玻璃化转变温度、结晶温度、熔点和结晶度均发生

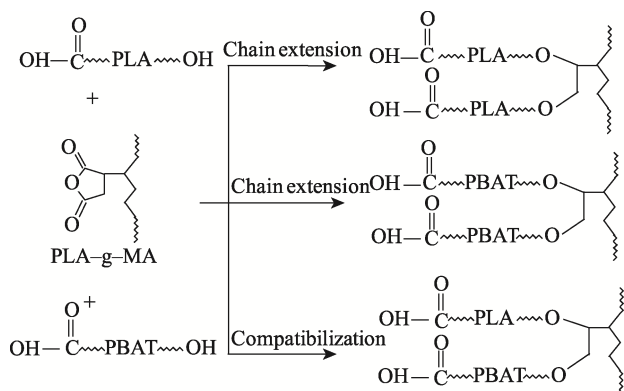


图8 PLA-g-MA 与 PBAT/PLA 可能发生的反应

Fig.8 Possible reactions between  
PLA-g-MA and PBAT/PLA

了变化。这是因为 PLA-g-MA 引发的扩链反应使得分子量增加, 分子链运动的受限程度也随之增加。

有报道指出, PLA-g-MA 与 PBAT 可形成偶极-偶极相互作用, 也可改善体系的相容性。Mohapatra 等<sup>[48]</sup>采用过 DCP 引发 PLA 接枝马来酸酐反应, 生成 PLA-g-MA, 并通过 PLA-g-MA 与 PBAT 之间的偶极-偶极相互作用, 达到增容 PBAT/PLA 共混体系的目的, 如图 9 所示。采用 PLA-g-MA 与 PBAT 共混所得复合材料与 PBAT/PLA 复合材料相比, 其拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度均有所提升。DSC 和 TG 结果表明, 改性后复合材料的热性能得到提高。XRD 结果显示, 晶面间距增加, 表明 PLA-g-MA 提升了界面相容性。

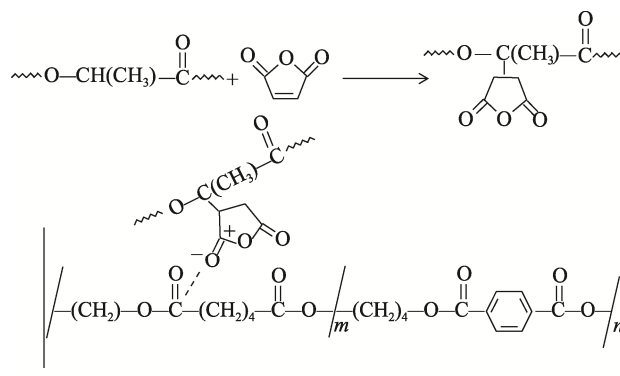


图9 PLA-g-MA 与 PBAT 之间的偶极-偶极相互作用

Fig.9 Dipole-dipole interaction between  
PLA-g-MA and PBAT

Xu 等<sup>[33]</sup>采用 PLA-g-MA 作为增容剂, 以提高 PBAT/PLA 基复合材料的相容性, 结果表明反应性增容效果良好。特别是同时使用 PLA-g-MA 和硅烷偶联剂 KH560 时, 其增容效果最佳。

Carbonell-Verdu 等<sup>[49]</sup>采用马来酸酐化的棉花籽油 (MCSO) 作为增容剂, 制备了高性能的 PBAT/PLA 共混体系, MCSO 的化学结构式、反应性增容 PBAT/PLA 的机理如图 10 所示。棉花籽油经过马来酸酐化后, 其上的酸酐基团可与 PLA 和 PBAT 的端羟基发生反应, 不但起到了扩链剂的作用, 还会促使大分子链发生支化和交联反应。此外, 马来酸酐化的棉花籽油结构类似于甘油三酯, 还能起到一定的增塑作用, 从而提高复合材料的断裂伸长率, 但提高热稳定性的效果不明显。

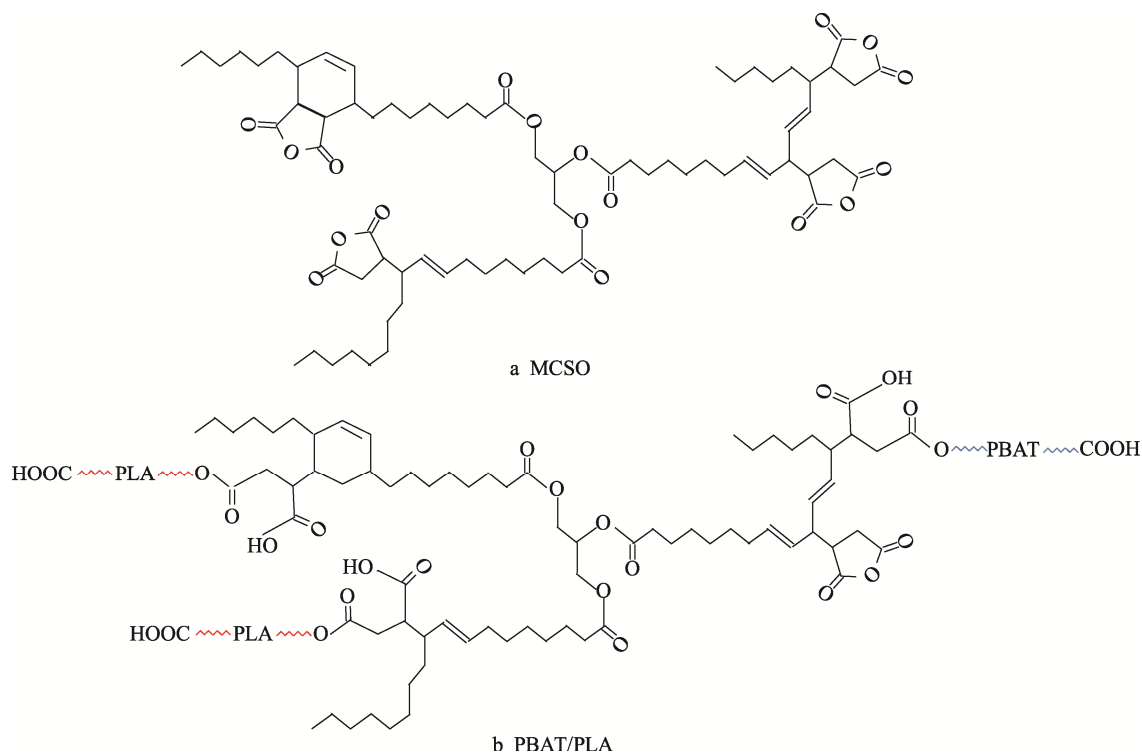


图10 马来酸酐化棉花籽油 (MCSO) 的化学结构式及反应性增容 PBAT/PLA 的机理  
Fig.10 Chemical structure of MCSO and mechanism of reactive compatibilization of PBAT/PLA

噁唑啉官能团能与羧酸反应生成酯酰胺, 发生的反应如图 11 所示。双噁唑啉化合物是一种很好的线性扩链剂, 其反应活性较高, 可与聚酯的端羧基发生扩链反应, 使其分子量增加。双噁唑啉化合物不能与聚酯的端羟基进行反应, 而二酸酐能与聚酯的端羟基会发生反应。由此, 将双噁唑啉化合物与二酸酐复配使用, 对聚酯的扩链效果非常好。

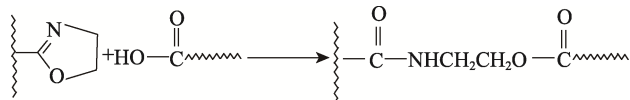


图 11 噁唑啉与羧酸之间的反应

Fig.11 Reaction between oxazoline and carboxylic acid

Dong 等<sup>[50]</sup>采用 2,2'-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉 (BOZ) 和邻苯二甲酸酐 (PA) 为复配扩链剂, 通过反应性增容制备高性能 PBAT/PLA 复合材料, 其过程中可能发生的反应如图 12 所示。结果显示, PBAT/PLA/BOZ 和 PBAT/PLA/PA 共混体系的拉伸强度比 PBAT/PLA 共混体系的高; PBAT/PLA/BOZ/PA 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率进一步提高, 分子量也显著增加, 表明 BOZ 促进了 PBAT 与 PLA 的扩链反应, 增容效果最好。

相反, 有研究表明, 采用 PLA-g-MA 与 PBAT 共混, 或在 PLA 与 PBAT 共混过程中直接添加 DCP 和 MA 进行原位反应性共混, 均会导致分子量降低。相比之下, PBAT 与 PLA 直接共混, 不添加 DCP 和 MA 进

行反应性增容, 其共混物的分子量更高。Rigolin 等<sup>[51]</sup>认为, 在过氧化二异丙苯 (DCP) 引发 PLA 接枝马来酸酐 (MA) 的反应过程中, 会发生分子量降低、羧酸含量增加等现象, 主要原因包括以下 4 个方面。

1) PLA 在加工过程中会发生水解反应, 酯键断裂, 分子量降低, 羧酸含量增加, 发生的反应如图 13a 所示。

2) 以 DCP 为引发剂, MA 为接枝剂, 在熔融挤出制备 PLA-g-MA 的过程中, MA 与 PLA 的端羟基发生反应 (如图 13b 所示), 体系的羧酸含量也会增加。

3) 在过氧化物 DCP 存在时, MA 可从 PLA 的伯碳原子上夺取 1 个氢与其双键反应 (如图 13c 所示), 羧酸含量也会升高。

4) MA 的存在会催化 PLA 的水解反应, 导致分子量降低、羧酸含量增加。不添加 DCP 和 MA, 将 PBAT 与 PLA 直接共混, 聚酯之间可发生缩聚 (如图 13d 所示) 或酯交换。但缩聚反应生成了水, 与水解反应是一对竞争反应, 实验表明缩聚反应占优势。实验结果表明, 在 PLA/PBAT 中只添加马来酸酐, 分子量降低, 羧酸含量增加; 流变性能测试结果显示, 黏度降低, 分子量降低, 且分子量分布呈现双峰, 表明马来酸酐不但未提高 PBAT/PLA 体系的相容性, 反而促进了高聚物的降解。不经过任何改性, 直接将 PLA/PBAT 进行常规加工, 反而呈现出更高的屈服强度, 表明在此条件下 PLA 与 PBAT 之间更容易发生界面反应。

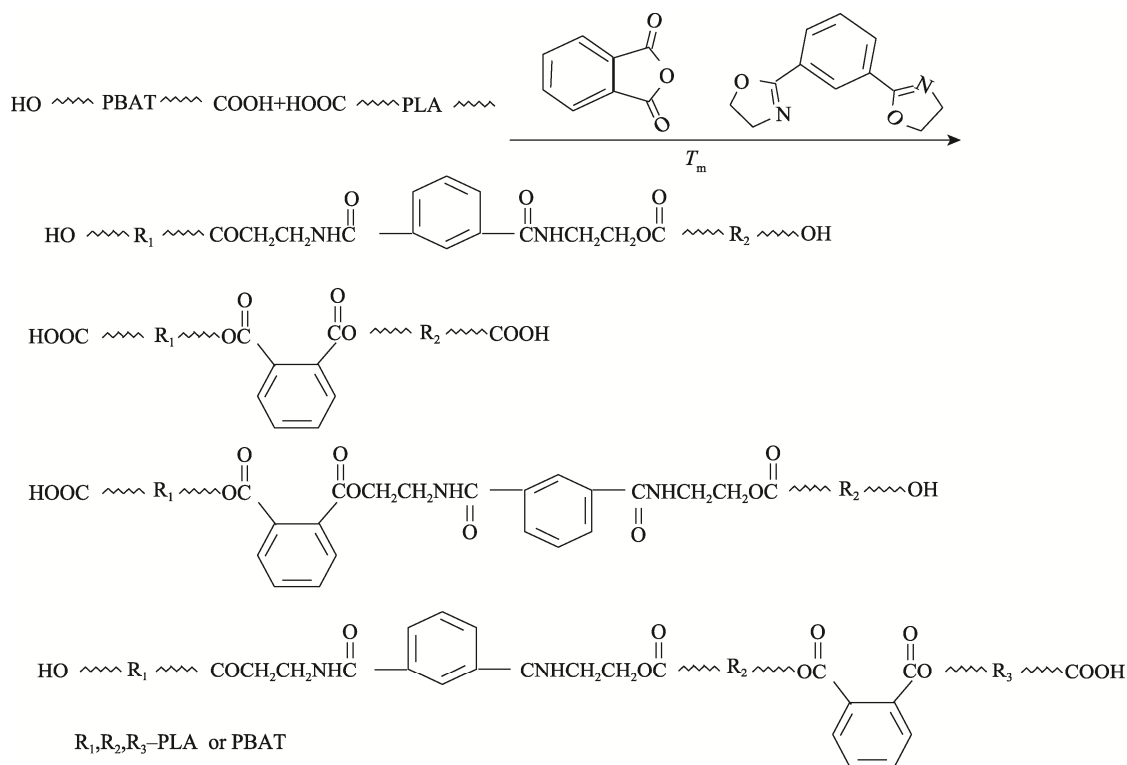


图 12 PLA、PBAT 与 BOZ、PA 之间可能发生的反应

Fig.12 Possible reactions between PLA and PBAT and BOZ and PA

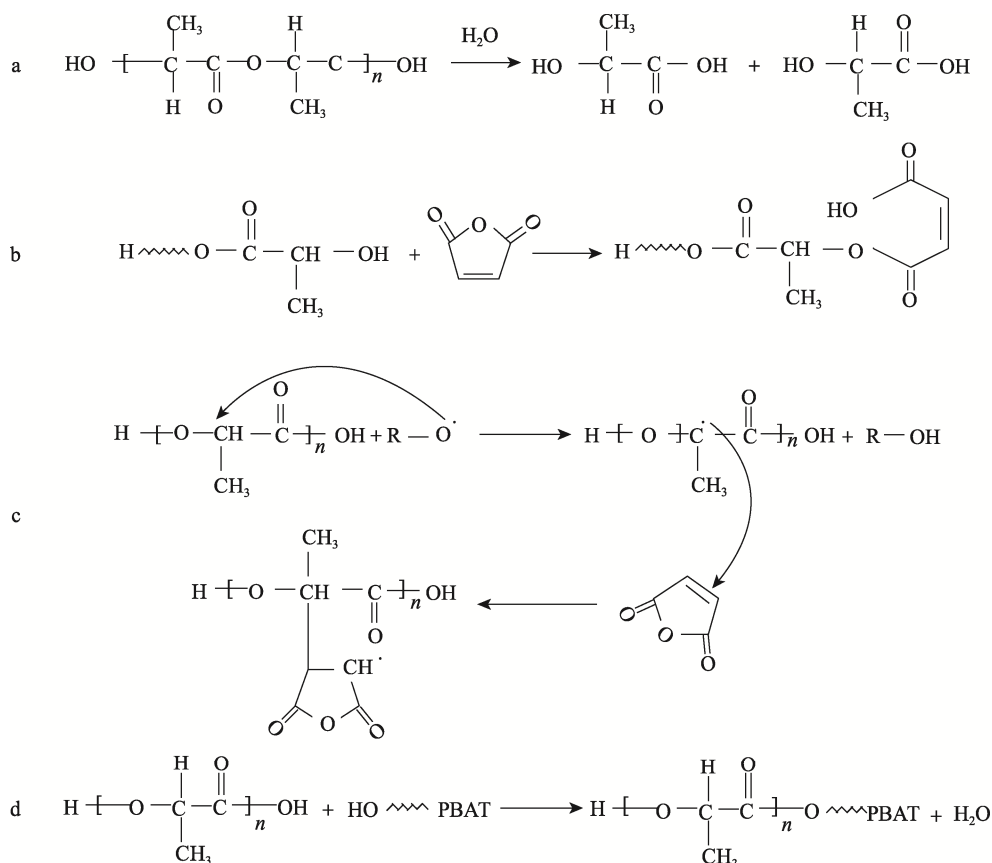


图 13 DCP、MA 与 PBAT、PLA 之间可能发生的反应  
Fig.13 Possible reactions between DCP and MA and PBAT and PLA

#### 4 端羧基与氨基反应生成 PBAT-PLA 共聚酯

氨基既可与 $-\text{COOH}$ 反应,也可与 $-\text{OH}$ 反应。选取适当的含有 2 个以上氨基官能团的增容剂加入 PBAT/PLA 共混体系中,可与 PBAT 和 PLA 的端羧基、端羟基发生反应,达到反应性增容效果。

带有 2 个以上氨基的低聚物或化合物增容 PBAT/PLA 共混体系的机理相对简单,氨基可与 PBAT 和 PLA 的端羟基反应,也可与其端羧基反应。据相关文献报道,氨基优先与聚酯的端羧基发生反应,达到反应性增容效果。另外,氨基还可与 PBAT、PLA 大分子链的端羧基之间形成氢键,在一定程度上也可起到增容的作用。

Jin 等<sup>[52]</sup>通过一步合成法制备了氨基超支化聚合物(HBP),其分子结构如图 14 所示,并将其作为反应性增容剂应用于 PBAT/PLA 共混体系中。红外光谱分析结果表明,氨基与羧基之间存在氢键作用,更重要的是 PBAT、PLA 的端羧基可与 HBP 上的氨基发生反应,如图 15 所示。PBAT/HBP/PLA 共混体系的拉伸强度、断裂伸长率远远高于 PBAT/PLA 共混体系的,表明 HBP 大幅提高了体系的相容性。从 SEM

照片上可清晰看到 PBAT 与 PLA 的界面情况(如图 16 所示),未添加 HBP 的样品基质中散布着许多孔和突起结构,这表明 PBAT/PLA 的相容性较差。在添加 1.0 份 HBP 后,分散颗粒的尺寸明显减小,表明 PLA 与 PBAT 之间的相容性得到提高。在 PLA/PBAT 体系中添加 2.5 份 HBP 后,基本观察不到两相的界面,表明 PLA 与 PBAT 之间具有高度的相容性。

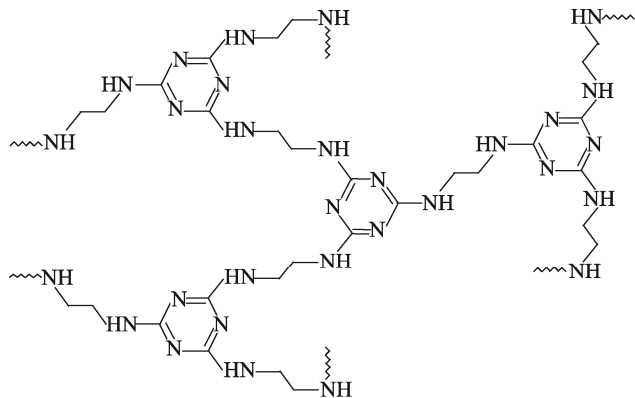


图 14 氨基超支化聚合物(HBP)的分子结构式

Fig.14 Molecular structure of amino-terminated hyperbranched polymer (HBP)

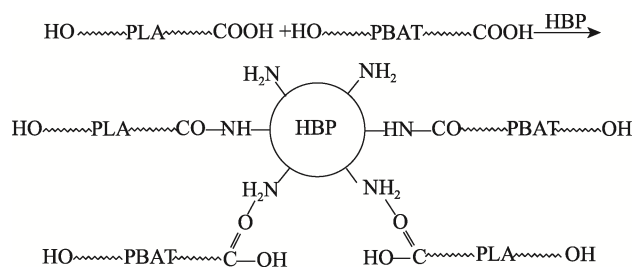
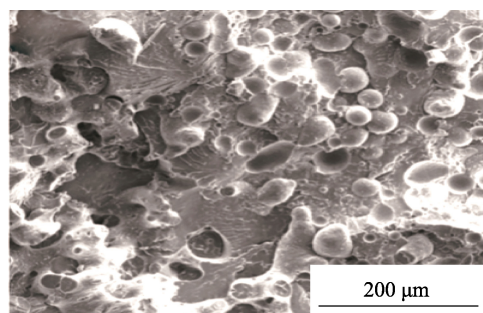
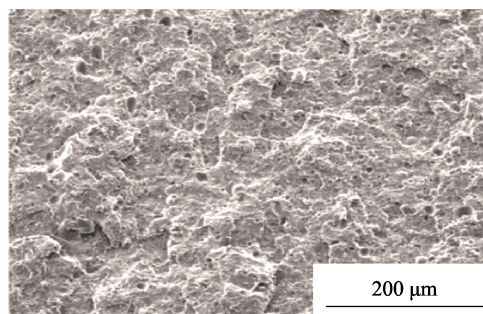


图 15 氨端基超支化聚合物 HBP 与 PBAT、PLA 之间的化学反应和氢键作用

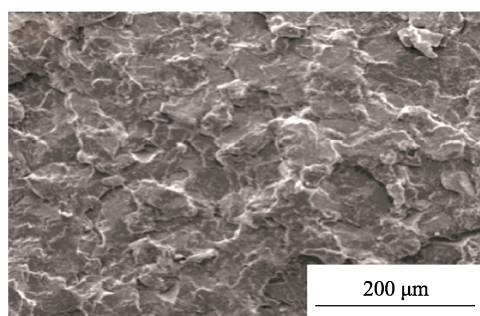
Fig.15 Chemical reaction and hydrogen bonding between HBP and PBAT and PLA



a HBP含量为0



b HBP含量为1.0份



c HBP含量为2.5份

图 16 液氮脆断 PBAT/PLA 复合材料 SEM 照片<sup>[52]</sup>

Fig.16 SEM images of liquid nitrogen frozen fractured surface of PLA/PBAT composite<sup>[52]</sup>

Sis 等<sup>[53]</sup>采用 3-氨丙基三甲氧基硅烷(其结构式如图 17 所示)为偶联剂增容 PBAT/PLA 复合材料体系,每个偶联剂分子上含有 3 个硅烷氧基团和 1 个氨基,硅烷氧基团可与 PBAT、PLA 上的—OH 反应,其上的氨基可与—OH、—COOH 反应,可提高 PBAT/

PLA 共混体系的相容性。结果表明,当偶联剂的质量分数为 2%时,复合材料的拉伸、弯曲、冲击强度均最高,在其质量分数超过 2%后,复合材料的力学性能反而有所降低。

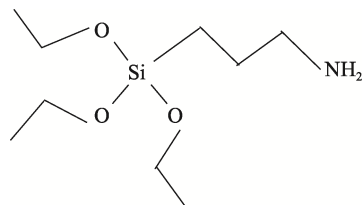


图 17 氨丙基三甲氧基硅烷的结构式

Fig.17 Structural formula of aminopropyltrimethoxysilane

## 5 结语

经过国内外科研工作者十几年的不懈努力,通过反应性增容 PBAT/PLA 共混体系提高材料的综合力学性能已经取得了很大的进展。与物理增容相比,反应性增容通过化学键将 PBAT 与 PLA 结合,通过稳定、牢固的共价键桥接作用达到强力黏结,其效果明显优于通过分子间作用力、氢键、偶极相互作用等达到效果的物理增容。然而,反应性增容还存在以下问题。

1) 反应性增容剂在与 PBAT、PLA 反应时,只有生成 PBAT-PLA 共聚酯时才能起到增容作用。除此之外,还伴随热降解、水解、扩链、酯化或其他副反应,这些反应难以控制。

2) 经反应性增容后,形成了 PBAT-PLA 共聚酯。当增容剂过量时,可发生轻微支化和交联反应,造成分子结构的规整性、对称性被破坏,分子链段运动困难,结晶性能降低。从这个角度上讲,对强度会有一些负面影响,还会造成熔体流动性降低,成型的加工难度增大。

3) PBAT 和 PLA 端基为—OH 和—COOH,酸酐基团只与 PBAT 和 PLA 的—OH 反应,氨基基团只与 PBAT 和 PLA 的—COOH 反应,单独使用酸酐类或带氨基的增容剂增容 PBAT/PLA 复合材料,体系中仍存在活性端基。反应性增容 PBAT/PLA 共混体系还有待深入探讨和研究。

## 参考文献:

- [1] SANTOS T T, ALMEIDA T G, MORAIS D D S, et al. Effect of Filler Type on Properties of PBAT/Organoclay Nanocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(2): 901-917.
- [2] DA SILVA B A T T, PASCOALINO L A, DE SOUZA R L, et al. Characterization of Novel Thermoresponsive Poly

- (butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(*N*- Isopropylacrylamide) Electrospun Fibers[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(3): 1157-1176.
- [3] WANG H T, CHEN E C, WU T M. Crystallization and Enzymatic Degradation of Maleic Acid-Grafted Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/Organically Modified Layered Zinc Phenylphosphonate Nanocomposites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(3): 834-843.
- [4] FALCÃO G A M, ALMEIDA T G, BARDI M A G, et al. PBAT/Organoclay Composite Films—Part 2: Effect of UV Aging on Permeability, Mechanical Properties and Biodegradation[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(1): 291-301.
- [5] ZHAO Ji-li, LI Xin, PAN Hong-wei, et al. Rheological, Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(propylene carbonate) Polyurethane Ternary Blown Films[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(8): 4235-4258.
- [6] VATANSEVER E, ARSLAN D, SARUL D S, et al. Development of CNC-Reinforced PBAT Nanocomposites with Reduced Percolation Threshold: A Comparative Study on the Preparation Method[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(32): 15523-15537.
- [7] HAN J G, PARK S J. Fabrication of PBAT/Polyethylene Blends Mulching Film via Blown Film Extrusion Process[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2020, 32(1): 79-86.
- [8] NATARELLI C V L, LOPES C M S, CARNEIRO J S S, et al. Zinc Slow-Release Systems for Maize Using Biodegradable PBAT Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(7): 4896-4908.
- [9] RIBA J R, CANTERO R, GARCÍA-MASABET V, et al. Multivariate Identification of Extruded PLA Samples from the Infrared Spectrum[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(3): 1269-1279.
- [10] FANG Cui-cui, ZHANG Yan, QI Shu-yuan, et al. Characterization and Analyses of Degradable Composites Made with Needle-Punched Jute Nonwoven and Polylactic Acid (PLA) Membrane[J]. Cellulose, 2020, 27(10): 5971-5980.
- [11] CHOMACHAYI M D, JALALI-ARANI A, BELTRÁN F R, et al. Biodegradable Nanocomposites Developed from PLA/PCL Blends and Silk Fibroin Nanoparticles: Study on the Microstructure, Thermal Behavior, Crystallinity and Performance[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(4): 1252-1264.
- [12] RAMESH P, NARAYANA K L. Influence of Montmorillonite Clay Content on Thermal, Mechanical, Water Absorption and Biodegradability Properties of Treated Kenaf Fiber/ PLA-Hybrid Biocomposites[J]. Silicon, 2021, 13(1): 109-118.
- [13] GOMEZ J, VILLARO E, PEREZ J, et al. Preparation of Electrically Conductive PLA/rGO Nanocomposite Filaments[J]. Graphene Technology, 2020, 5(3): 41-48.
- [14] KUCIEL S, MAZUR K, HEBDA M. The Influence of Wood and Basalt Fibres on Mechanical, Thermal and Hydrothermal Properties of PLA Composites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(4): 1204-1215.
- [15] XIA Xue-lian, SHI Xiang-yang, LIU Wen-tao, et al. Effects of Gamma Irradiation on Properties of PLA/Flax Composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29(7): 581-590.
- [16] SHARMA A K R, CHOUDHURY M R, DEBNATH K. Experimental Investigation of Friction Stir Welding of PLA[J]. Welding in the World, 2020, 64(6): 1011-1021.
- [17] RAMESH P, NARAYANA K L. Effect of Fiber Hybridization and Montmorillonite Clay on Properties of Treated Kenaf/Aloe Vera Fiber Reinforced PLA Hybrid Nanobiocomposite[J]. Cellulose, 2020, 27(12): 6977-6993.
- [18] SHAKOURI Z, NAZOCKDAST H, GHARI H S. Effect of the Geometry of Cellulose Nanocrystals on Morphology and Mechanical Performance of Dynamically Vulcanized PLA/PU Blend[J]. Cellulose, 2020, 27(1): 215-231.
- [19] WANG Ya-nen, LEI Ming-ju, WEI Qing-hua, et al. 3D Printing Biocompatible L-Arg/GNPS/PLA Nanocomposites with Enhanced Mechanical Property and Thermal Stability[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(12): 5064-5078.
- [20] CHEN Li, DOU Qiang. Influence of the Combination of Nucleating Agent and Plasticizer on the Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Activation Energies of Poly(lactic acid)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 139(2): 1069-1090.
- [21] BUTT J, OXFORD P, SADEGHI-ESFAHLANI S, et al. Hybrid Manufacturing and Mechanical Characterization of Cu/PLA Composites[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2020, 45(11): 9339-9356.
- [22] DARABIAN B, BAGHERI H, MOHAMMADI S. Improvement in Mechanical Properties and Biodegradability of PLA Using Poly(Ethylene Glycol) and Triacetin for Antibacterial Wound Dressing Applications[J]. Progress in Biomaterials, 2020, 9(1): 45-64.
- [23] MOHAMMADI M, BRUEL C, HEUZEY M C, et al.

- CNC Dispersion in PLA and PBAT Using Two Solvents: Morphological and Rheological Properties[J]. *Cellulose*, 2020, 27(17): 9877-9892.
- [24] DENG Yi-xin, YU Chang-yi, WONGWIWATTANA P, et al. Optimising Ductility of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends through Co-Continuous Phase Morphology[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(9): 3802-3816.
- [25] LI Yi, ZHAO Li-jia, HAN Chang-yu, et al. Biodegradable Blends of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) and Stereocomplex Polylactide with Enhanced Rheological, Mechanical Properties and Thermal Resistance[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(4): 463-475.
- [26] WANG Xiang-yu, PAN Hong-wei, JIA Shi-ling, et al. Mechanical Properties, Crystallization and Biodegradation Behavior of the Polylactide/Poly(3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blown Films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(10): 1072-1081.
- [27] SPADA J C, SEIBERT S F, TESSARO I C. Impact of PLA Poly(Lactic Acid) and PBAT Poly(Butylene Adipate-co-terephthalate) Coating on the Properties of Composites with High Content of Rice Husk[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(4): 1324-1331.
- [28] MORRO A, CATALINA F, SANCHEZ-LEÓN E, et al. Photodegradation and Biodegradation under Thermophile Conditions of Mulching Films Based on Poly(Butylene adipate-co-Terephthalate) and Its Blend with Poly(lactic acid)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(2): 352-363.
- [29] 张云飞, 黄安平, 张文学, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(1): 154-158.
- ZHANG Yun-fei, HUANG An-ping, ZHANG Wen-xue, et al. Research Progress of PLA/PBAT Composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(1): 154-158.
- [30] 王鑫. 纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 不相容共混物相形态调控及机理研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020: 1-12.
- WANG Xin. Phase Morphology and Mechanism of the Synergy of Nanoparticles and Reactive Compatibilization on Strengthening and Toughening PLA/PBAT Immiscible Blend[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020: 1-12.
- [31] SHARMA S, BARKAUSKAITE S, JAISWAL S, et al. Development of Essential Oil Incorporated Active Film Based on Biodegradable Blends of Poly(Lactide)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) for Food Packaging Application[J]. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2020, 4(3): 235-245.
- [32] FERNANDES T M D, DE ALMEIDA J F M, ESCÓCIO V A, et al. Evaluation of Rheological Behavior, Anaerobic and Thermal Degradation, and Lifetime Prediction of Polylactide/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/Powdered Nitrile Rubber Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(6): 2899-2913.
- [33] XU Chong, ZHANG Xiao-lin, JIN Xiao, et al. Study on Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/Office Wastepaper Fiber Biodegradable Composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(6): 1273-1284.
- [34] CARDOSO E C L, OLIVEIRA R R, MACHADO G A F, et al. Study of Flexible Films Prepared from PLA/PBAT Blend and PLA E-Beam Irradiated as Compatibilizing Agent[C]// *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, 2017: 121-129.
- [35] FERNANDES T M D, LEITE M C A M, DE SOUSA A M F, et al. Improvement in Toughness of Polylactide/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blend by Adding Nitrile Rubber[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(5): 1713-1726.
- [36] GIRI J, LACH R, LE Hai hong, et al. Structural, Thermal and Mechanical Properties of Composites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) with Wheat Straw Microcrystalline Cellulose[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(9): 4779-4795.
- [37] PALSIKOWSKI P A, KUCHNIER C N, PINHEIRO I F, et al. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(1): 330-341.
- [38] 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.
- [39] DE L FREITAS A L P, TONINI FILHO L R, CALVÃO P S, et al. Effect of Montmorillonite and Chain Extender on Rheological, Morphological and Biodegradation Behavior of PLA/PBAT Blends[J]. *Polymer Testing*, 2017, 62: 189-195.
- [40] LI Xin, AI Xue, PAN Hong-wei, et al. The Morphological, Mechanical, Rheological, and Thermal Properties of PLA/PBAT Blown Films with Chain Extender[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(6): 1706-1717.
- [41] SIGNORI F, BOGGIONI A, RIGHETTI M C, et al.

- Evidences of Transesterification, Chain Branching and Cross-Linking in a Biopolyester Commercial Blend Upon Reaction with Dicumyl Peroxide in the Melt[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(2): 153-160.
- [42] COLTELLI M B, TONCELLI C, CIARDELLI F, et al. Compatible Blends of Biorelated Polyesters through Catalytic Transesterification in the Melt[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5): 982-990.
- [43] LIN Shan, GUO Wei-nan, CHEN Chun-yin, et al. Mechanical Properties and Morphology of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends Compatibilized by Transesterification[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2012, 36: 604-608.
- [44] MA P, CAI X, ZHANG Y, et al. In-Situ Compatibilization of Poly(lactic acid) and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends by Using Dicumyl Peroxide as a Free-Radical Initiator[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 102: 145-151.
- [45] AI Xue, LI Xin, YU Yin-lei, et al. The Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of PLA/PBAT Blown Films by Using Bis(Tert-Butyl Dioxo Isopropyl) Benzene as Crosslinking Agent[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(S1): E227-E236.
- [46] COLTELLI M B, BRONCO S, CHINEA C. The Effect of Free Radical Reactions on Structure and Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA) Based Blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3): 332-341.
- [47] PHETWAROTAI W, TANRATTANAKUL V, PHUSUNTI N. Synergistic Effect of Nucleation and Compatibilization on the Polylactide and Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blend Films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(9): 1129-1140.
- [48] MOHAPATRA A K, MOHANTY S, NAYAK S K. Study of Thermo-Mechanical and Morphological Behaviour of Biodegradable PLA/PBAT/Layered Silicate Blend Nanocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, 22(3): 398-408.
- [49] CARBONELL-VERDU A, FERRI J M, DOMINICI F, et al. Manufacturing and Compatibilization of PLA/PBAT Binary Blends by Cottonseed Oil-Based Derivatives[J]. *Express Polymer Letters*, 2018, 12(9): 808-823.
- [50] DONG Wei-fu, ZOU Ben-shu, MA Pi-ming, et al. Influence of Phthalic Anhydride and Bioazoline on the Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly[(Butylene Adipate)-co-Terephthalate] Blends[J]. *Polymer International*, 2013, 62(12): 1783-1790.
- [51] 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.
- [52] JIN Yu-juan, MEN Shuang, WENG Yun-xuan. An Investigation of the Impact of an Amino-Ended Hyperbranched Polymer as a New Type of Modifier on the Compatibility of PLA/PBAT Blends[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2018, 38(3): 223-229.
- [53] SIS A L M, IBRAHIM N A, YUNUS W M Z W. Effect of (3-Aminopropyl)Trimethoxysilane on Mechanical Properties of PLA/PBAT Blend Reinforced Kenaf Fiber[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(2): 101-108.

责任编辑：彭颀