

http://pmse.scu.edu.cn

## 铝酸酯偶联剂增容增塑聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯 /聚乳酸共混体系

赵海鹏<sup>1,2</sup>, 胡顺朋<sup>1,2</sup>, 李桂丽<sup>1</sup>, 夏学莲<sup>1</sup>, 张延兵<sup>1</sup>, 王启蒙<sup>1</sup>

(1. 河南城建学院 材料与化工学院, 河南 平顶山 467036; 2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 以铝酸酯偶联剂(ACA)为增容剂, 采用熔融共混法制备了聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)/聚乳酸(PLA)/ACA共混材料。利用红外光谱分析仪、熔融指数仪、差示扫描量热仪、旋转流变仪、动态力学热分析仪、扫描电子显微镜和伺服控制拉力试验机分别研究了ACA含量对PBAT/PLA共混体系结构与性能的影响。结果表明, ACA穿插在PBAT和PLA分子链间, 与PBAT和PLA发生了物理缠绕, 增大了分子间距离, 提高了分子链的柔顺性, 增强了PBAT与PLA间的作用力, 改善了两相的相容性, 增加了PBAT/PLA/ACA共混材料的拉伸韧性, 断裂伸长率由250.9%提高到410.7%。ACA具有显著的增塑效果, 使共混体系的熔体质量流动速率增加, 共混体系的储存模量、损耗模量、复数黏度及PBAT和PLA的玻璃化转变温度降低, PLA的结晶度由18.8%增加到26.6%。

**关键词:** 聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯; 聚乳酸; 铝酸酯偶联剂; 增塑; 增容

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

一次性不可降解塑料制品被废弃后, 处理不当所带来的生态、环境问题<sup>[1,2]</sup>是全球关注的焦点, 推广使用可降解材料是解决这一问题的有效方法。聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是研究较多和市场应用较好的可生物降解材料之一, 因具有较好的耐热性、柔韧性和耐冲击性, 多用作膜材料, 但强度和模量低, 限制了PBAT在其它领域的应用(如餐盒、吸管等)。生物质可降解塑料聚乳酸(PLA)具有高强度、高模量、高硬度、良好的加工性能等特点, 可用于增强改性PBAT。将PBAT和PLA共混可实现这2种聚合物的优势互补, 得到综合性能优良的共混材料。然而, PBAT和PLA属于热力学不相容体系, 相容性差是PBAT/PLA共混物的力学性能不能满足使用要求的主要因素<sup>[3-5]</sup>。因此, 改善PBAT与PLA的界面相容性是制备性能优良可降解材料的关键。

铝酸酯偶联剂(ACA)是一种重要的表面活性剂, 具有表面反应活性高、润湿增塑、环境友好、色浅(淡黄至白色)、廉价等优点。ACA是一种具有两

性结构的物质, 以铝为中心, 其化学通式为 $(RO)_x-Al(-Dn)-(OCOR')_m$ , 式中: Dn代表配位的基团, 分子中的一OR基团主要与无机物亲水性表面的活泼质子或官能团反应, 形成牢固的化学键; 一OR'基团具有亲油性, 可与聚合物的分子链段发生物理缠绕或化学反应, 从而将无机物与聚合物牢固地结合起来。刘逸涵等<sup>[6]</sup>利用ACA改性碳酸钙( $CaCO_3$ )来提高PLA的韧性, 增韧机理为ACA的有机碳链与PLA的分子链发生缠绕, 有效改善了 $CaCO_3$ 与PLA的相容性。谢熙威等<sup>[7]</sup>用ACA增容改性的竹粉(BF)和PBAT通过双螺杆挤出机制得PBAT/BF复合材料, FT-IR分析表明, 随ACA的碳链增长, 其与PBAT分子链的结合力增强, 提高了共混体系的力学性能。根据已有文献报道, ACA多用于改善无机填料与聚合物基体之间的相容性, 而对于ACA在聚合物与聚合物之间的相互作用鲜有报道。因此, 本文将ACA添加到PBAT/PLA共混体系中, 详细研究了ACA用量对PBAT/PLA共混体系的化学结构、熔体流动性、微观形貌及力学性能的影响, 旨在提高共混体系的

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0243

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 平顶山市重大科技攻关项目(2020ZD05)

通讯联系人: 赵海鹏, 主要从事高分子材料的改性研究, E-mail: 30100002@hncj.edu.cn

界面相容性及成型加工性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

PBAT: Ecoflex® F Blend C1200, 德国 BASF 公司, 熔融指数 2.7~4.9 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 维卡软化温度 91 °C, 熔融温度 110 ~ 120 °C; PLA: 2003D, 美国 Nature-words 公司, 数均分子量  $1.85 \times 10^5$ 、分子量分布 1.2、右旋乳酸含量 4.3%、熔融指数 7.38 g/10 min (190 °C, 2.16 kg); ACA: 牌号 DL-411, 由鼎海塑胶化工有限公司提供。

### 1.2 样品制备

将 PBAT 和 PLA 置于 60 °C 的电热鼓风干燥箱 (GFL-230, 天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司) 中干燥 36 h, ACA 不做干燥处理, 然后按照 Tab.1 的配比称量并混合均匀, 使用同向双螺杆挤出机 (SHJ-36, 南京杰亚挤出装备有限公司) 熔融共混挤出。双螺杆挤出机一区至九区及机头的温度分别为 155 °C, 160 °C, 165 °C, 170 °C, 175 °C, 175 °C, 175 °C, 170 °C, 170 °C 和 175 °C, 螺杆转速为 100 r/min, 挤出物经水冷却后切粒并干燥, 备用。采用微型注塑机 (HAAKE MiniJet Pro, 德国 HAAKE 公司) 制备拉伸性能、流变测试和动态力学性能测试试样。注塑过程的料筒温度 175 °C、模具温度 50 °C、注射压力 65 MPa、注射时间 10 s、保压压力 20 MPa、保压时间 10 s。

Tab.1 Formulation of PBAT/PLA/ACA blends

Sample	PBAT/phr	PLA/phr	ACA/phr
PBAT/PLA	70	30	0
ACA-1	70	30	1.0
ACA-2	70	30	2.0
ACA-3	70	30	3.0
ACA-4	70	30	4.0
ACA-5	70	30	5.0

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析:** 采用热台将 PBAT/PLA/ACA 共混体系颗粒热压成薄膜。共混体系薄膜和 ACA 采用红外光谱分析仪 (Frontier FT-IR, 美国 PerKin Elmer 公司) 进行测试, 扫描次数 32 次, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围  $650\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

**1.3.2 熔体质量流动速率 (MFR) 测试:** 按照 GB/T3682-2018 测定 PBAT/PLA/ACA 共混体系的熔体质

量流动速率。选用标准口模, 设定熔融指数仪 (RLS-400, 吉林冠腾自动化技术有限公司) 的温度为 190 °C、标称负荷为 2.16 kg, 待升至设定温度并保持稳定, 将 8 g 左右的试样快速加入设备中, 恒温 5 min, 称量规定时间内挤出试样的质量, 计算挤出速率 (单位: g/10 min)。

**1.3.3 差示扫描量热 (DSC) 分析:** 称取 PBAT, PLA 及 PBAT/PLA 共混体系碎屑 5 ~ 8 mg, 放入铝坩埚中, 以空铝坩埚为空白样做对照。在氮气 (20 mL/min) 氛围中测试。设定差示扫描量热仪 (DSC8500, 美国 PerKin Elmer 公司) 的测试程序为: 升温 and 降温速率均为  $10 \text{ °C/min}$ , 从 25 °C 升温至 200 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 随后再降温至 -40 °C, 最后二次升温至 200 °C。样品中 PLA 的结晶度按式 (1) 进行计算

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot \omega} \quad (1)$$

式中:  $\Delta H_m$ ——共混物中 PLA 的熔融热焓, J/g;  $\Delta H_m^0$ ——PLA 充分结晶的标准热焓, 数值为  $93.7 \text{ J/g}^{[8]}$ ;  $\omega$ ——共混体系中 PLA 的质量分数, %。

**1.3.4 流变性能测试:** 试样为厚度 1 mm、直径 25 mm 的圆片, 选用 25 mm 的平板夹具, 设置旋转流变仪 (HAAKE MARS, 德国 HAAKE 公司) 的平板间隙距离为 1 mm, 测试温度为 190 °C。首先进行动态应变扫描确定共混体系的线性黏弹区, 选定试样在 1% 的固定应变下, 进行动态频率扫描, 扫描频率范围 0.1~100 rad/s。

**1.3.5 动态力学热分析 (DMA):** 试样为  $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的矩形样条, 采用动态力学热分析仪 (Q800, 美国 TA 公司) 的拉伸模式进行测试。测试温度范围 -60 ~ 100 °C, 升温速率  $3 \text{ °C/min}$ , 振幅  $15 \mu\text{m}$ , 频率 1 Hz。

**1.3.6 扫描电子显微镜 (SEM) 表征:** 将纯 PBAT, PBAT/PLA 共混样条置于液氮中浸没一段时间后, 取出并迅速放到冲击试验机上, 利用摆锤冲断样条。干燥后, 用场发射扫描电子显微镜 (SU8010, 日本日立高新技术公司) 观察共混体系的断面形貌, 加速电压为 1.0 kV, 放大倍率为 2000 倍。

**1.3.7 拉伸性能测试:** 拉伸样条规格为 GB/T 1040.2-2006 中的 5 A 型, 总长为 75 mm、窄部分宽度为  $(4 \pm 0.1) \text{ mm}$ 、厚度为 2 mm, 设置伺服控制拉力试验机 (AL-7000M 型, 高铁科技股份有限公司) 的拉伸速率为  $20 \text{ mm/min}$ 。

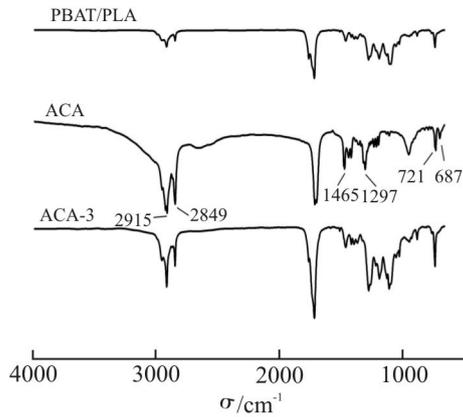


Fig.1 FT-IR spectra of PBAT/PLA blend system with and without ACA

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱及增容机理

Fig.1 为 ACA 改性 PBAT/PLA 共混体系前后的 FT-IR 图。687  $\text{cm}^{-1}$  处为 Al—O 键的伸缩振动吸收峰，721  $\text{cm}^{-1}$  处为 4 个及 4 个以上亚甲基形成的吸收峰，1297  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 键的振动吸收峰，1465  $\text{cm}^{-1}$  处为 —CH<sub>2</sub>— 的变形振动吸收峰，1708  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 键的振动吸收峰，2849  $\text{cm}^{-1}$  为 —CH<sub>2</sub>— 的对称伸缩振动吸收峰，2915  $\text{cm}^{-1}$  处为 —CH<sub>2</sub>— 的反对称伸缩振动吸收峰。说明 ACA 中存在烷氧基和长链烷基，ACA 中的烷氧基能与无机物中的羟基基团作用，其长链烷基可与聚合物发生缠绕。张晗等<sup>[9]</sup> 制备的 Al-BaSO<sub>4</sub>/PE 复合材料，ACA 与纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗

粒表面的羟基发生反应，ACA 的有机长链基团与聚乙烯分子链缠绕，能改善纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒与聚乙烯基体的相容性。对比 ACA 改性 PBAT/PLA 共混体系前后的化学结构，2500 ~ 2800  $\text{cm}^{-1}$  和 3000 ~ 3200  $\text{cm}^{-1}$  处无明显变化，表明 ACA 主要与 PBAT 和 PLA 分子链以物理缠绕的方式来提高 PBAT 与 PLA 的界面相容性。

Fig.2 为 ACA 对 PBAT/PLA 共混体系的增容机理示意图。ACA 加入 PBAT/PLA 共混体系中，ACA 分子链上的长链烷基与 PBAT 和 PLA 的分子链发生物理缠绕或交联。章文贡等<sup>[10]</sup> 研究了 ACA 在 CaCO<sub>3</sub> 和树脂界面上的作用机理，CaCO<sub>3</sub> 表面附着的大量有机碳链与树脂发生缠结或交联，实现了其对树脂的增强和改性。刘逸涵等<sup>[6]</sup> 将经 ACA 改性后的 CaCO<sub>3</sub> 加入 PLA 基体中，CaCO<sub>3</sub> 表面上 ACA 的有机碳链与 PLA 的分子链发生缠绕，提高了 CaCO<sub>3</sub> 与 PLA 的相容性。ACA 的长链烷基与 PBAT 和 PLA 的分子链发生缠绕，增加了 PLA 分散相与 PBAT 基体界面的黏结力，从而改善了 PBAT 与 PLA 两相之间的相容性。

### 2.2 熔体质量流动速率

Tab.2 可知，与对比试样 PBAT/PLA 相比 (6.179 g/10min)，PBAT/PLA/ACA 共混物的 MFR 有大幅度提升，且 MFR 随 ACA 添加量的增多呈递增趋势，ACA 含量为 5 phr 时，MFR 达到 19.0，约为对比试样的 3 倍。说明 ACA 具有显著的增塑作用，能有效降低聚合物共混物的熔体黏度，提高可模塑性。

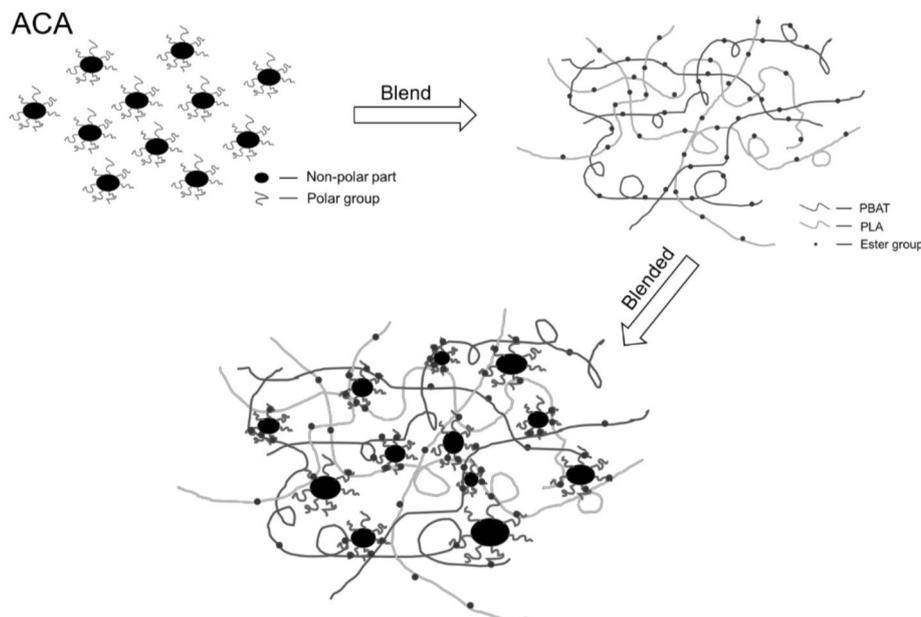


Fig.2 Schematic diagram of mechanism for compatibilization of PBAT/PLA blends by ACA

Tab. 2 MFR of PBAT/PLA/ACA blend system

Sample	PBAT/PLA	ACA-1	ACA-2	ACA-3	ACA-4	ACA-5
MFR/(g•(10 min) <sup>-1</sup> )	6.2	9.2	12.8	14.1	15.7	19.0

### 2.3 结晶行为

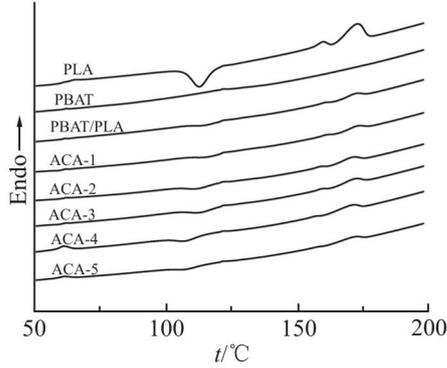


Fig.3 The second heating DSC curves of PBAT/PLA/ACA blend system

由PBAT/PLA/ACA共混体系的二次升温DSC数据(Tab.3)和DSC曲线(Fig.3)可见,PBAT/PLA试样中PLA的冷结晶温度( $T_{cc,PLA}$ )为114.7℃,加入

ACA后, $T_{cc,PLA}$ 向低温方向移动。当ACA含量为5 phr时, $T_{cc,PLA}$ 降低至107.3℃,降低了约7.4℃。这是由于ACA的加入,降低了PLA分子链的活动空间位阻,增强了链段运动能力,促进PLA的冷结晶。观察纯PLA和PBAT/PLA/ACA共混体系的熔融峰( $T_m$ ),均表现为双熔融峰,共混体系中PLA的双熔融峰向低温方向移动。具体表现为,低温峰 $T_{m1,PLA}$ 由160.5℃逐渐降低到156.4℃,降低了4.1℃。高温峰 $T_{m2,PLA}$ 由171.9℃降低到170.3℃,降低了1.6℃。这是由于,低温区形成晶体的完善程度较低。其中,低、高温峰可能是由于DSC程序升温过程中的熔融再结晶行为形成了完善晶体所致。

从Tab.3和Fig.3可以看出,加入ACA后,PBAT/PLA/ACA共混体系中PLA的结晶度( $X_{c,PLA}$ )随着ACA用量的增加而提高,由PBAT/PLA的18.8%提高

Tab.3 The second heating DSC data of PBAT/PLA/ACA blend system

Sample	$T_{cc,PLA}/^{\circ}C$	$T_{m,PBAT}/^{\circ}C$	$T_{m1,PLA}/^{\circ}C$	$T_{m2,PLA}/^{\circ}C$	$X_{c,PLA}/\%$
PBAT/PLA	114.7	121.8	160.5	171.9	18.8
ACA-1	115.2	121.8	161.1	172.7	18.7
ACA-2	112.0	121.8	158.7	170.8	22.3
ACA-3	112.9	121.8	158.2	171.5	26.1
ACA-4	107.5	121.7	156.7	170.4	26.6
ACA-5	107.3	121.1	156.4	170.3	24.4

$T_{cc}$ : cold crystallization temperature;  $T_m$ : melting temperature;  $X_c$ : degree of crystallinity

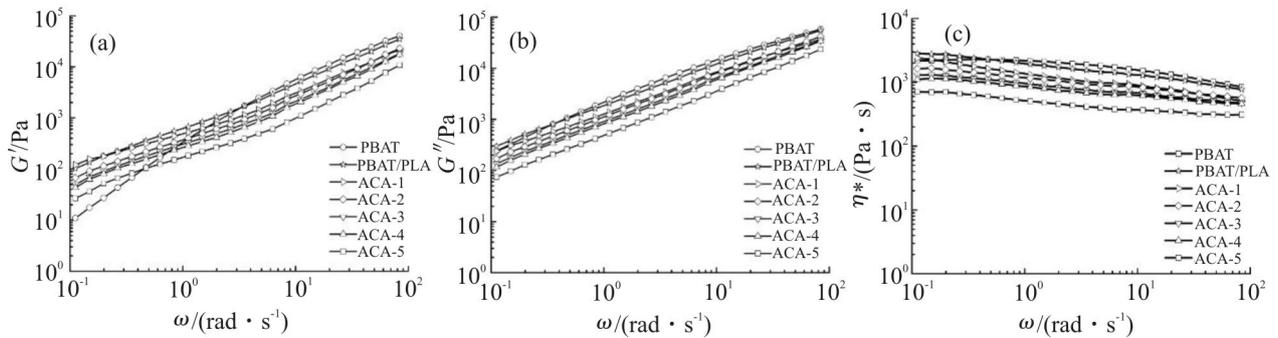


Fig.4 Rheological curves of PBAT/PLA/ACA blend system

(a):relationship between storage modulus and frequency;(b):relationship between loss modulus and frequency;(c):relationship between complex viscosity and frequency

到 26.6% (ACA-4)。说明 ACA 的增塑作用, 有利于提高 PLA 分子链段的活动能力, 提高结晶度, 与 MFR 表征结果吻合。

## 2.4 流变行为

Fig.4 是 PBAT/PLA/ACA 共混体系的流变行为曲线。由 Fig.4 (a) 和 Fig.4 (b) 可见, 纯 PBAT 及 PBAT/PLA/ACA 共混体系的储能模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 均随频率 ( $\omega$ ) 的增大而升高。这是因为在  $\omega$  较低时, 聚合物分子链有充足的时间进行松弛, 所以共混体系在低  $\omega$  区的  $G'$  和  $G''$  较低。当  $\omega$  继续增加时, 分子链的松弛时间远远长于体系的变形时间, 分子链的松弛跟不上外力的变化, 表现出滞后现象<sup>[1]</sup>, 因此  $G'$  和  $G''$  增大。在整个  $\omega$  区内, PBAT/PLA/ACA 共混体系的  $G'$  随着 ACA 含量的增加而降低, 与 PBAT/PLA 相比, ACA 添加量为 5 phr 时, PBAT/PLA/ACA 共混体系的  $G'$  下降了约 1 个数量级, 可能是 ACA 分子链中的长链烷基与 PBAT 和 PLA 的分子链发生了缠绕, 在 PBAT 和 PLA 两相界面渗透, 增加了分子链间的自由体积, 减小了分子链间的相互作用, 削弱了 PBAT 和 PLA 分子链之间的缠结, 导致  $G'$  降低。 $G''$  反映的是聚合物不可逆的黏性流动形变而产生的内耗, 表征聚合物的黏性。从 Fig.4 (b) 可知, 在整个  $\omega$  下, PBAT/PLA/ACA 共混体系的  $G''$  随着 ACA 含量的增加而逐渐降低, 这是因为 ACA 穿插在 PBAT 和 PLA 的分子链之间, 具有一定的增塑、润滑作用, 使共混体系在形变过程中发生黏性流动而产生的内耗减少, 从而导致  $G''$  降低。

如 Fig.4 (c) 所示, PBAT/PLA/ACA 共混体系的复数黏度 ( $\eta^*$ ) 随着 ACA 含量的增加而逐渐降低。与未添加 ACA 的共混体系相比, 当 ACA 添加量为 5 phr 时,  $\eta^*$  下降了约 1 个数量级, 这是由于 ACA 具有降黏和润滑的作用, ACA 的加入在 PBAT 和 PLA 基体中形成了自由空间贯穿网络, 减小了分子链间的摩擦阻力, 共混体系的流动性提高, 因此导致  $\eta^*$  降低。叶巧明等<sup>[12]</sup> 用 ACA 对微晶白云母表面进行改性, 有效降低了熔体黏度。

ACA 的加入使 PBAT/PLA/ACA 共混体系的  $G'$ ,  $G''$  和  $\eta^*$  逐渐下降, 这种趋势与使用增塑剂带来的影响相一致, 再次说明 ACA 起一定的增塑效果, 提高了共混体系的熔体流动性, 有利于共混体系的加工性能, 并与熔融指数变化规律一致。

## 2.5 动态力学性能

Fig.5 为 PBAT, PBAT/PLA, ACA-2 和 ACA-4 试

样中损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 随温度的变化曲线。在 PBAT/PLA/ACA 共混体系中, 从左到右损耗因子的峰值分别对应 PBAT 和 PLA 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ), 其值列于 Tab.4 中。从 Fig.5 可以观察到, 随着 ACA 含量的增加, 共混体系的损耗峰均向低温方向移动。这说明 ACA 起到了“增塑剂”的效果, 使 PBAT 与 PLA 分子链间的相互作用力减小, 提高了 PBAT 和 PLA 分子链的运动能力, 并增加了 PBAT 和 PLA 分子链的柔顺性。此外, 发现加入 ACA 后, 共混体系中  $T_{g, PLA}$  和  $T_{g, PBAT}$  的差值  $\Delta T_g$  逐渐减小, 说明 ACA 在一定程度上增加了 PBAT 与 PLA 的相容性。

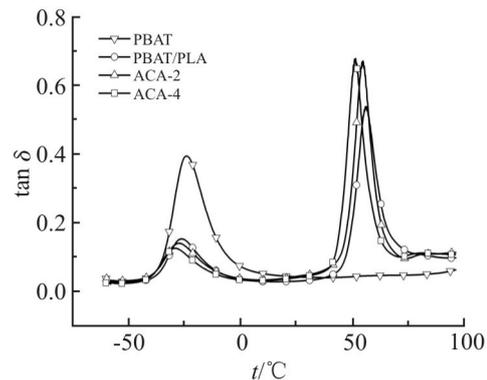


Fig.5 Dynamic mechanical curves of neat PBAT and PBAT/PLA/ACA blend system with various ACA contents

Tab.4  $T_g$  of PBAT and PBAT/PLA/ACA blend system obtained from loss tangent ( $\tan\delta$ )

Sample	$T_{g, PBAT}/^{\circ}C$	$T_{g, PLA}/^{\circ}C$	$\Delta T_g/^{\circ}C$
PBAT	-23.77		
PBAT/PLA	-26.29	56.60	82.89
ACA-2	-27.32	55.05	82.37
ACA-4	-29.15	51.76	80.91

## 2.6 共混物的相形态结构

Fig.6 为纯 PBAT 及 PBAT/PLA/ACA 共混物淬断面的微观形貌。由 Fig.6 (a) 可知, 纯 PBAT 的断裂面凹凸不平, 主要是由于 PBAT 韧性较好, 发生延性断裂。未加 ACA 共混体系呈现典型的“海-岛”结构, 断面处的颗粒和孔洞是由于 PBAT 和 PLA 之间界面相容性较差, 外力作用下, PLA 与 PBAT 界面脱粘, 导致部分 PLA 分散相从 PBAT 基体相中脱落留下空洞。加入 1 phr 的 ACA, PBAT/PLA/ACA 共混体系的相结构变化显著, 断面存在较多的突起片状结构, 很难分辨 PBAT 和 PLA 两相结构。ACA 含量为 2 phr 时, 共混物断面的片状结构较大而密集。谢熙威等<sup>[7]</sup> 在 PBAT/竹粉/ACA 复合材料观察到类似的片状结构。这可能是由于 ACA 的加入, PBAT 相与

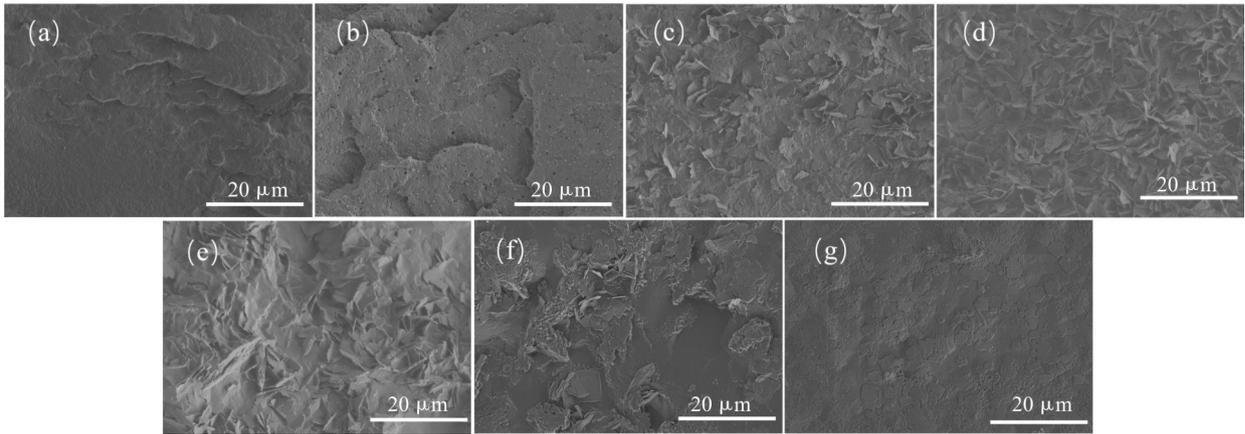


Fig.6 SEM micrographs of pure PBAT and PBAT/PLA/ACA blend system

(a):pure PBAT;(b):PBAT/PLA;(c):ACA-1;(d):ACA-2;(e):ACA-3;(f):ACA-4;(g):ACA-5

PLA相之间的黏结力增强,在受外力脱粘过程中引发基体产生大塑性形变。继续增大ACA含量,PBAT/PLA/ACA共混体系的断面较为平整,说明试样发生了脆性断裂。可能是由于继续增加ACA含量,使其不能良好地分散,形成了团聚体,造成应力集中。两相界面的黏结力太强或太弱都不能诱发基体屈服,只有在合适的界面黏结力下才能造成基体的屈服,从而引起塑性形变<sup>[13]</sup>。

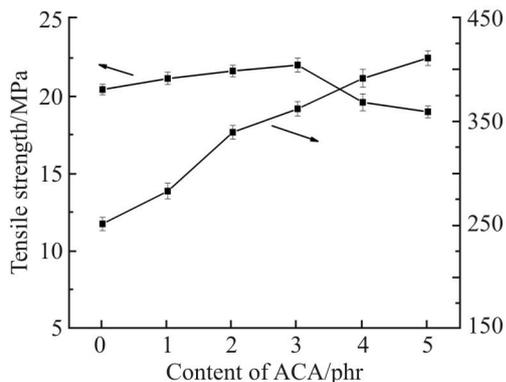


Fig.7 Curves of tensile strength and elongation at break for PBAT/PLA/ACA blend system

## 2.7 拉伸性能

Fig.7为PBAT/PLA/ACA共混体系的拉伸性能测试结果。发现,随ACA添加量增加,PBAT/PLA/ACA共混体系的拉伸强度呈先增加后减小的趋势,当ACA含量为3 phr时,共混体系的拉伸强度从20.3 MPa增加到21.93 MPa,增加了7.8%。当ACA含量为5 phr时,共混体系的拉伸强度显著下降,降到了18.92 MPa,相比3 phr ACA共混体系的拉伸强度降低了14.8%,相比未加ACA共混体系的拉伸强度降低了7.0%,共混体系的拉伸强度显著下降。这正好与SEM结果相对应,加入适量的ACA,两相的

界面黏结力增加,使共混物的拉伸强度增加,但ACA含量过多时,ACA形成团聚体,造成共混物的拉伸强度降低。

与拉伸强度表现不同,PBAT/PLA/ACA共混体系的断裂伸长率随ACA含量的增加呈逐渐增加的趋势,最高增加到410.73%,是未加ACA共混体系断裂伸长率的1.63倍(250.9%)。断裂伸长率显著增加,主要是由于ACA的增塑起主导作用,削弱了PBAT及PLA分子链间的相互作用,外力作用下,分子链段容易滑移,使共混物产生大塑性变形,从而提高了拉伸延展性。

## 3 结论

本文以铝酸酯偶联剂(ACA)为增容剂,制备了兼具高流动性和拉伸韧性的PBAT/PLA/ACA共混材料。借助FT-IR、SEM、流变和力学性能测试详细分析了ACA对PBAT/PLA共混材料的熔体流动性及增容、增塑机理。结果表明,ACA的加入提高了PBAT/PLA/ACA共混体系的熔体流动性;增强了PLA分子链段的运动能力和柔顺性,降低了PLA的冷结晶和熔融温度,提高了PLA的结晶度;增加了PBAT与PLA分子链间的自由体积和分子间距离,降低了共混体系的熔体黏度及PBAT和PLA的玻璃化转变温度;改善了共混体系的相容性,显著提高了共混体系的拉伸韧性。为制备具有良好加工流动性的多组分聚合物基生物全降解复合材料提供了新思路。

## 参考文献:

[1] Rhodes C J. Plastic pollution and potential solutions[J]. Science

- Progress, 2018, 101: 207-260.
- [2] Borrelle S B, Ringma J, Law K L, *et al.* Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution[J]. Science, 2020, 369: 1515-1518.
- [3] Pan H, Li Z, Yang J, *et al.* The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate- co- butylene terephthalate) blends[J]. RSC Advances, 2018, 8: 4610-4623.
- [4] Jiang L, Wolcott M P, Zhang J. Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate- co- terephthalate) blends[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 199-207.
- [5] Li K, Peng J, Turng L S, *et al.* Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate - co - terephthalate) blends with various composition ratios[J]. Advances in Polymer Technology, 2011, 30: 150-157.
- [6] 刘逸涵, 边俊甲, 潘宏伟, 等. 铝酸酯改性碳酸钙提高聚乳酸的韧性和生物降解性[J]. 塑料科技, 2020, 48(5): 60-65.  
Liu Y H, Bian J K, Pan H W, *et al.* Aluminate modified calcium carbonate to improve toughness and biodegradability of polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(5): 60-65.
- [7] 谢熙威, 翁云宣, 张彩丽, 等. 铝酸酯增容改性竹粉对 PBAT/BF 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(4): 78-83.  
Xie X W, Weng Y X, Zhang C L, *et al.* Compatibilization modification of bamboo powders with aluminic acid ester and its effect on properties of PBAT matrix composites[J]. China Plastics, 2020, 34(4): 78-83.
- [8] Suksut B, Deprasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of poly (lactic acid) and its blend with natural rubber[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19: 288-296.
- [9] 张晗, 牟丹, 彭湃, 等. Al-BaSO<sub>4</sub>/PE 复合材料与临床材料性能对比[J]. 塑料, 2020, 49(2): 52-54.  
Zhang H, Mu D, Peng P, *et al.* The properties of barium sulfate nanoparticles/polyethylene composite comparison with clinical product[J]. Plastics, 2020, 49(2): 52-54.
- [10] 章文贡, 陈田安, 陈文定. 铝酸酯偶联剂改性碳酸钙的性能与应用[J]. 中国塑料, 1988, 2(1): 23-34.  
Zhang W G, Chen T A, Chen W D. Application and property of calcium carbonate modified by aluminate coupling agent[J]. China Plastics, 1988, 2(1): 23-34.
- [11] Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends[J]. Rheologica Acta, 2014, 53: 501-517.
- [12] 叶巧明, 汪灵, 刘菁, 等. 微晶白云母活性填料的铝酸酯表面改性研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 83-87.  
Ye Q M, Wang L, Liu J, *et al.* Study on surface modification of activated microcrystal muscovite filler by aluminate coupling agent[J]. J Mineral petrol, 2005, 25(3): 83-87.
- [13] 高翔, 王敏, 陈业煌, 等. 苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物对聚苯乙烯/聚乳酸共混物力学性能和流变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(4): 69-75.  
Gao Y, Wang M, Chen Y H, *et al.* Effect of poly(styrene co methyl acrylate) on mechanical and rheological properties of polystyrene/poly(lactic acid) blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(4): 69-75.

## Poly(adipate butylene-to-terephthalate)/Poly(lactic acid) Blend System with Aluminate Coupling Agent

Haipeng Zhao<sup>1,2</sup>, Shunpeng Hu<sup>1,2</sup>, Guili Li<sup>1</sup>, Xuelian Xia<sup>1</sup>, Yanbing Zhang<sup>1</sup>, Qimeng Wang<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**ABSTRACT:** Poly(adipate butylene-to-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA) blends were prepared by melt blending using aluminate coupling agent (ACA) as compatibilizer. The effects of ACA content on the structure and properties of PBAT/PLA blend system were investigated by FT-IR, melt indexer, differential scanning calorimeter, rotational rheometer, dynamic mechanical thermal analyzer, SEM and servo control tensile testing machine. The results show that ACA interpenetrates between PBAT and PLA molecular chains, causing physical entanglement with PBAT and PLA, increasing intermolecular distance, improving molecular chain compliance, and enhancing the force between PBAT and PBAT. The compatibility of the two phases is improved, and the tensile toughness of PBAT/PLA/ACA blend is increased. The elongation at break of PBAT/PLA/ACA blend is increased from 250.9% to 410.7%. The ACA has a remarkable plasticizing effect, which increases the melt mass flow rate, and the storage modulus, loss modulus, complex viscosity and glass transition temperature of PBAT and PLA of the blend systems are reduced, and the crystallinity of PLA in the blend systems is increased from 18.8% to 26.6%.

**Keywords:** poly(adipate butylene-to-terephthalate); poly(lactic acid); aluminate coupling agent; plastify; compatibility