http://pmse.scu.edu.cn

异佛尔酮二异氰酸酯反应增容聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸生物降解阻隔膜的结构与性能

毛 帅[1]，龚佳荣[1]，孙文涛[1]，宁博远[1]，罗耀发[1]，许平凡[1]
刘源森[1,2,3]，蓝小平[4]，章培昆[1]，刘 渊[3]

（1. 福州大学 先进制造学院，福建 晋江 362251；2. 自然资源部第三海洋研究所 自然资源部海洋生物资源开发利用工程技术创新中心，福建 厦门 361005；3. 四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065；4. 福建绿格新材料科技有限公司，福建 晋江 362261）

摘要：以异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）为聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸（PBAT/PLA）共混物的增容剂，通过熔融共混法制备了PBAT/PLA/IPDI共混粒子并吹制得到薄膜。采用红外光谱、扫描电镜、差示扫描量热分析、拉伸试验、热重分析和水蒸气透过率测试等研究了不同含量IPDI对共混薄膜形态结构、结晶性能、力学性能、热性能和阻隔性能的影响。结果表明，IPDI的异氰酸酯基团能与PBAT和PLA发生化学反应，分散相尺寸变小，两相界面变得模糊，有效改善了共混物的相容性。随着IPDI含量的增加，共混物中PBAT的结晶度升高，薄膜的拉伸强度逐渐增大，水蒸气阻隔性能呈现先增大后减小的趋势。当IPDI质量分数为0.5%时，PBAT/PLA/IPDI薄膜的横纵向拉伸强度相较于纯PBAT/PLA薄膜分别提升了74.2%和28.6%，断裂伸长率维持在790%和244%，水蒸气透过率降低了38.2%，表现出良好的力学和水蒸气阻隔等综合性能。

关键词：聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯；聚乳酸；反应增容；水蒸气阻隔性能；生物降解
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0148-08

随着“禁塑令”在全球范围内的推行，聚乙烯、聚丙烯等传统高分子材料在包装等领域的应用受到限制，生物可降解材料是解决这一问题的理想途径。聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯（PBAT）是一种脂肪族-芳香族生物可降解共聚酯，具有良好的延展性、耐热性和冲击性能，但强度低、水蒸气透过率高等缺点限制了其在食品、卫生包装等领域的更广泛应用[1]。聚乳酸（PLA）是一种经丙交酯开环聚合而成的生物可降解材料，具有生物相容性好、强度和模量高等优点，但存在韧性差、热稳定性低等问题[2]。近年来，许多研究者将PBAT和PLA结合制备共混物，克服了单一材料存在的缺陷，实现了两者性能上的优势互补，从而拓宽了产品在食品、卫生、电子包装等领域的应用[3~5]。但PBAT/PLA为非相容共混体系，相界面作用力较弱，导致共混物力学等性能不佳，因此如何提高两者的相容性是获得综合性能良好的共混物材料的关键。

添加增容剂是改善PBAT/PLA界面结合力的有效途径。根据增容剂结构和增容机理的不同，常见的增容方式包括共聚物增容、反应性增容和纳米粒子增容[6]。其中，反应性增容剂在熔融共混过程中能够在PBAT和PLA两相界面处反应生成接枝或嵌段共聚物，从而达到增容的目的。目前常用的反应性增容剂主要有环氧类[4, 7~11]、酸酐类[12, 13]和异氰酸

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0181
收稿日期：2022-11-01
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52003036）；福建省海洋经济发展专项资金项目（FJHJF-L-2022-7）；厦门海洋研究开发院共建项目（KFY202203）；高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金（sklpme2022-4-02）；福建省科技计划（2021Y0065）；福州大学科研启动项目（XRC-22038，XRC-22039）；福州大学开放测试基金 (2022T030，2022T031)；基本科研业务费专项资金（2017028）
通讯联系人：许平凡，主要从事环境友好材料研究，E-mail: xupingfan@fzu.edu.cn；
刘源森，主要从事海洋生物材料、石墨烯基复合材料研究，E-mail: ysliu@tio.org.cn

酯类[14,15]等。与环氧类和酸酐类增容剂相比,异氰酸酯类增容剂具有与端羟基和羧基反应的活性高、使用量小等优点。例如,Phetwarotai等[14]采用甲苯二异氰酸酯(TDI)改善PLA/PBAT共混物的相容性,结果显示共混物的断裂伸长率、拉伸强度和抗冲击强度得到明显提升。Yan等[15]以合成的异山梨醇基二异氰酸酯(IBDI)为反应性增容剂,获得的共连续结构PLA/PBAT共混物表现出高缺口冲击强度。然而,已报道的TDI毒性大、挥发性强,易对人体造成危害,且芳香族异氰酸酯在使用过程中存在黄变问题;而IBDI的合成过程繁杂,不利于规模化应用。此外,目前对PBAT/PLA共混物的研究主要集中在力学性能,而对阻隔等性能的研究较少。

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)是一种毒性小、耐候性好、价格适宜的脂肪族异氰酸酯。本文采用IPDI对PBAT/PLA共混体系进行扩链和增容,利用IPDI的—NCO基团与PBAT和PLA的端羟基和端羧基之间的反应生成共聚物,从而提高PBAT/PLA共混物两相界面的相容性。研究了IPDI对PBAT/PLA共混体系增容效果及热、力学和水蒸气阻隔等性能的影响,旨在通过简单的反应增容获得力学和水蒸气阻隔等综合性能良好的薄膜材料。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

PLA:牌号4060D,D-乳酸含量为12%,熔融指数为3.9 g/10 min(190 ℃/2.16 kg),$\overline{M}_n$=6.8×10^4,PDI=1.91,美国NatureWorks;PBAT:牌号TH-801T,熔融指数为3.4 g/10 min(190 ℃/2.16 kg),$\overline{M}_n$=4.3×10^4,PDI=2.02,疆蓝山屯河化工股份有限公司;IPDI:山东万华化学集团股份有限公司。

双螺杆挤出机:SJSHφ30,石家庄浩塑机电设备有限公司,长径比L/D=36∶1;微型单螺杆吹膜机:深圳市盛联盛机械有限公司。

1.2　PBAT/PLA/IPDI共混物制备

先将PBAT与PLA置于60 ℃真空干燥箱中干燥4 h,再将PBAT和PLA按照质量比70:30进行混合,然后分别添加PBAT/PLA总质量0.1%,0.2%,0.5%和1.0%的IPDI,混合均匀后置于双螺杆挤出机中熔融共混,水冷切粒,经单螺杆吹膜机挤出、吹膜,制备得到PBAT/PLA/IPDI共混薄膜。双螺杆挤出机七区温度依次为135 ℃,145 ℃,155 ℃,170 ℃,160 ℃和150 ℃,转速100 r/min;吹膜机从进料口到口模各加热段温度分别为150 ℃,160 ℃,165 ℃和150 ℃,螺杆转速30 r/min。

1.3　测试与表征

1.3.1　*红外分析*:采用美国赛默飞Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),以衰减全反射模式进行测试,扫描范围400~4000 cm^{-1},分辨率4 cm^{-1}。

1.3.2　*凝胶渗透色谱分析*:采用美国Waters公司2414型凝胶色谱仪测试薄膜的相对分子质量及分子量分布。柱温35 ℃,聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相,洗脱流速1 mL/min。

1.3.3　*形态表征*:将薄膜置于液氮中脆断,断面喷金处理,采用日本日立Regulus 8100型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察PBAT和PLA在制品中的形态,加速电压为5 kV。

1.3.4　*差示扫描热量分析*(DSC):采用瑞士梅特勒托利多DSC 3型差示扫描热量仪进行测试。取5~10 mg样品,以10 ℃/min的升温速率从25 ℃升至200 ℃,保温3 min,再以10 ℃/min的降温速率从200 ℃降至−70 ℃。取第2次升温曲线数据按式(1)计算PBAT的结晶度(X_c)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{W_f \times \Delta H_0} \tag{1}$$

式中:ΔH_m——PBAT的熔融焓值,J/g;W_f——共混薄膜中PBAT的质量分数,%;ΔH_0——理想状态下PBAT完全结晶时的结晶焓,114 J/g。

1.3.5　*热稳定性分析*:采用瑞士梅特勒托利多TG-DSC热分析仪表征样品在氮气(20 mL/min)氛围中的热分解行为。测试温度从室温至600 ℃,升温速率10 ℃/min。

1.3.6　*力学性能测试*:在深圳新三思CMT4204型万能力学实验机上按照国标GB/T1040-2003对哑铃型样条进行拉伸性能测试。拉伸速度250 mm/min,每组样品测试5个平行样。

1.3.7　*水蒸气透过性能测试*:依照国标GB/T1037-1988,采用济南兰光机电技术有限公司W3/031型水蒸气透过率测试仪测定共混薄膜的水蒸气透过率。测试温度为38 ℃,湿度为90%RH,每组样品测试3个平行样。水蒸气透过系数(WVP)由式(2)计算而得

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times t \times \Delta p} \tag{2}$$

式中:WVP——水蒸气透过系数,g·cm/(cm^2·s·Pa);Δm——为测试时间内增加的质量,g;d——试样厚度,cm;A——测试有效面积,cm^2;t——测试时间,

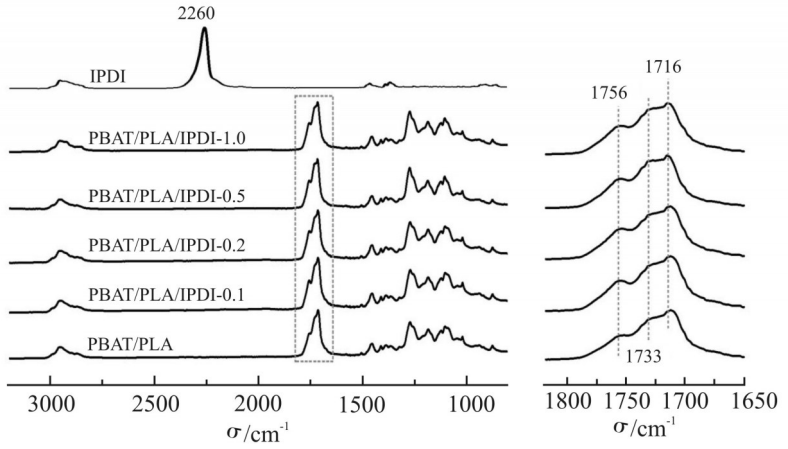


Fig. 1 FT-IR spectra of IPDI and PBAT/PLA/IPDI blends

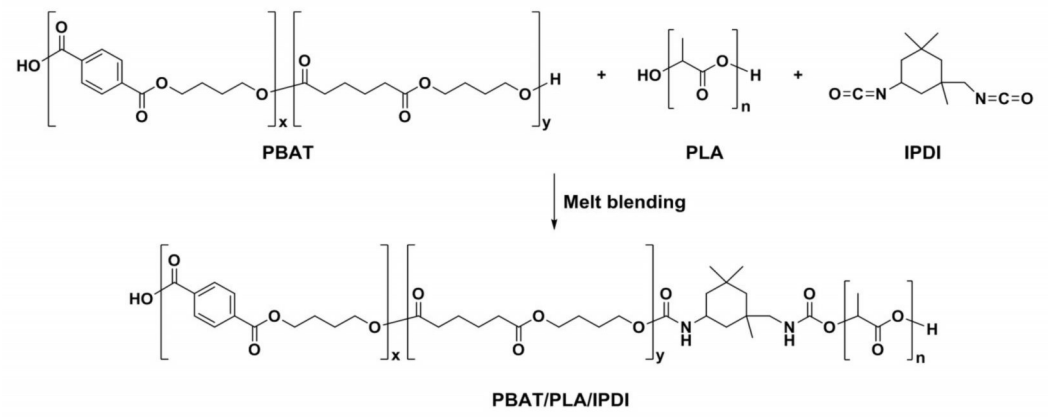


Fig. 2 Possible reactions between PBAT, PLA and IPDI compatilizer

h；Δ*p*——试样两侧蒸汽压差，Pa。

2 结果与讨论

2.1 PBAT/PLA/IPDI的红外分析

Fig.1为PBAT/PLA和PBAT/PLA/IPDI薄膜的红外光谱。由Fig.1可见，PBAT/PLA共混物存在明显的C=O吸收峰，其中1716 cm^{-1}和1733 cm^{-1}分别归属于PBAT非晶区域和结晶区域的C=O振动吸收峰，1756 cm^{-1}对应着PLA的C=O伸缩振动吸收峰[16]。IPDI的加入并未使PBAT/PLA/IPDI共混体系的红外谱图发生明显变化。但值得注意的是，1756 cm^{-1}处的吸收峰有一定增强，这归因于IPDI与PBAT，PLA的端羟基和端羧基反应生成了氨基甲酸酯键（结构如Fig.2所示），其特征吸收峰与PLA的羰基峰相互重叠。与此同时，红外谱图在2260 cm^{-1}附近均未出现—NCO基团的特征峰，进一步说明IPDI与PBAT和PLA发生了扩链反应。

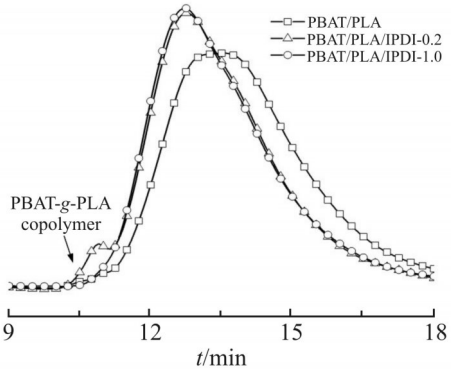


Fig. 3 GPC curves of PBAT/PLA/IPDI blends

2.2 PBAT/PLA/IPDI的相对分子质量

PBAT/PLA/IPDI的GPC谱图如Fig.3所示，共混

物的相对分子质量和分子量分布数据列于 Tab.1。可以看出,IPDI 的加入使共混物的出峰时间提前,同时在 10 min 处出现肩峰,表明有较高分子量的聚合物形成。随着 IPDI 用量的增多,共混物的数均分子质量($\overline{M}_n$)和重均分子质量($\overline{M}_n$)逐渐增加,再次证明了 IPDI 与 PBAT,PLA 分子链发生反应生成了 PBAT-*g*-PLA 共聚物。分子量分布指数(PDI)随着 IPDI 的增加呈现先上升后下降的趋势,主要由于 IPDI 含量较少时,仅有部分分子链发生扩链反应,PDI 上升;当 IPDI 过量时,体系中大多数分子链反应形成了 PBAT-*g*-PLA 共聚物,因此共混体系的 PDI 下降。

Tab. 1 Molecular characteristics of PBAT/PLA/IPDI blends

Sample	$\overline{M}_n\times10^{-4}$	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	PDI
PBAT/PLA	3.4	7.05	2.08
PBAT/PLA/IPDI-0.2	4.5	9.9	2.20
PBAT/PLA/IPDI-1.0	6.38	9.87	1.55

2.3　PBAT/PLA/IPDI 的微观形态

Fig.4 为 PBAT/PLA/IPDI 薄膜样品脆断面的 SEM 照片。对于未添加 IPDI 的 PBAT/PLA 共混薄膜,PLA 以颗粒形式分散在 PBAT 连续相中,呈现典型的“海-岛”结构,表明两相相容性不佳。随着 IPDI 的加入,PLA 分散相的粒径逐渐减小且分布变得更加均匀,表明共混体系的相容性得到改善。当 IPDI 添加量为 1.0%时,PLA 颗粒的平均粒径由 0.86 μm 减小至 0.36 μm,两相之间的界面变得模糊,“海-岛”结构转变为准“海-海”共连续相结构,这主要得益于 IPDI 的反应增容作用在 PBAT 和 PLA 两相界面处生成了共聚物,增强了界面结合力,从而提升了相容性。

2.4　PBAT/PLA/IPDI 薄膜的结晶性能

Fig.5 为 PBAT/PLA/IPDI 吹塑薄膜的一次降温和二次升温 DSC 曲线,具体温度参数列于 Tab.2。从 Fig.5 可以看出,PBAT/PLA 共混物含有 2 个玻璃化转变温度及双重的熔融峰和结晶峰,说明二者在热力学上的相容性差。随着 IPDI 的加入,PBAT/PLA/IPDI 共混薄膜的玻璃化转变温度没有明显变化,但两相之间的玻璃化转变温度差值(ΔT_g)呈减小趋势,表明 IPDI 对 PBAT/PLA 共混物具有增容效果[11]。与此同时,PBAT/PLA/IPDI 共混体系中 PLA 的熔融峰($T_{m,PLA}$)和结晶峰($T_{c,PLA}$)基本消失,这是由于反应增容使 PLA 分散相和 PBAT 生成共聚物,PLA 分子链段的活动受限,从而失去结晶能力。随着 IPDI 含量的增加,PBAT/PLA/IPDI 共混薄膜中 PBAT 的熔融温度(T_m)略有降低,结晶温度(T_c)向低温方向移动,但仍高于纯 PBAT。由 Tab.2 可知,PLA 的加入使共混物中 PBAT 组分的结晶度(X_c)由 10.8%下降至 4.5%,随着 IPDI 增容剂的引入,PBAT

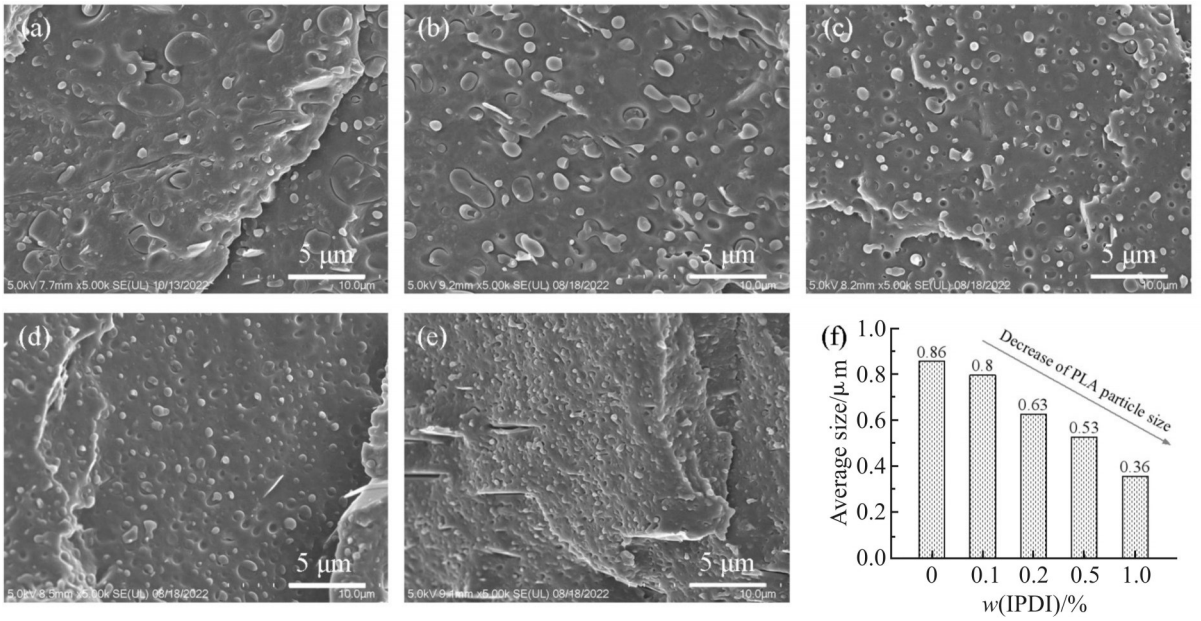


Fig. 4 SEM images of the cryo-fractured surface of PBAT/PLA/IPDI composites

(a): PBAT/PLA; (b): PBAT/PLA/IPDI-0.1; (c): PBAT/PLA/IPDI-0.2; (d): PBAT/PLA/IPDI-0.5; (e): PBAT/PLA/IPDI-1.0; (f) average particle size of PLA dispersed phase

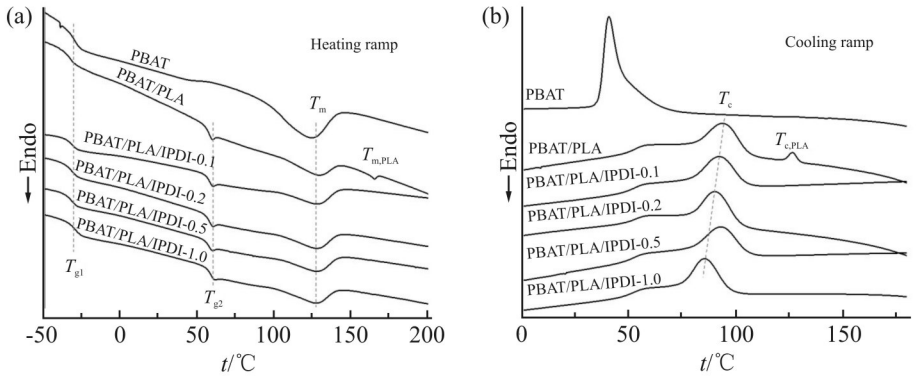


Fig. 5 DSC curves of PBAT/PLA/IPDI blend films
(a): second heating; (b): first cooling

Tab. 2 Thermal parameters of PBAT/PLA/IPDI films

Sample	T_{g1}/℃	T_{g2}/℃	ΔT_g/℃	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%	$T_{5\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃
PBAT	−30.7			122.5	40.2	12.3	10.8	362.7		402.2
PBAT/PLA	−33.9	55.5	89.4	128.7	93.2	4.1	4.5	328.0	347.7	399.2
PBAT/PLA/IPDI-0.1	−31.6	56.2	87.8	128.0	91.7	4.7	5.2	327.7	346.5	399.0
PBAT/PLA/IPDI-0.2	−31.7	56.0	87.7	127.4	90.3	4.6	5.1	324.3	345.3	399.5
PBAT/PLA/IPDI-0.5	−31.8	55.5	87.3	128.0	92.7	5.2	5.7	327.3	349.0	399.5
PBAT/PLA/IPDI-1.0	−29.8	57.1	86.9	126.6	85.2	5.1	5.6	324.2	346.0	400.3

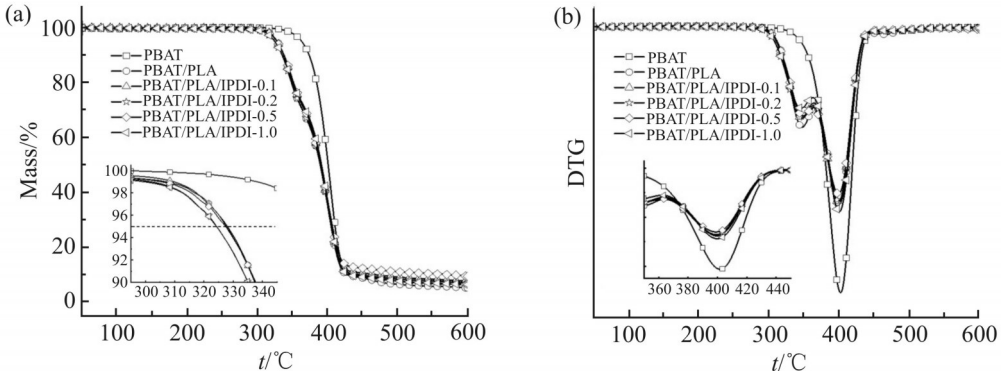


Fig. 6 Thermal stability of PBAT/PLA/IPDI films
(a): TGA curves; (b): DTG curves

的X_c开始增加，这可能是因为扩链反应形成的共聚物在PBAT基质中可作为异相成核位点[13]，增强了PBAT的结晶能力。

2.5 PBAT/PLA/IPDI薄膜的热稳定性

Fig.6为共混薄膜的TGA和DTG曲线，相应的热分解温度列于Tab.2。对比发现，在PBAT基质中加入PLA后，PBAT/PLA共混物的起始分解温度（$T_{5\%}$）移向低温区域，这是由于PLA的热稳定性较低。PBAT/PLA共混物在347.7 ℃和399.2 ℃附近出现2个热解峰，分别对应于PLA和PBAT分子链的分解。在体系中引入IPDI后，PBAT/PLA/IPDI共混薄膜的$T_{5\%}$和最大热分解温度均没有发生明显变化，表明共混体系中少量增容剂的引入对PBAT/PLA薄膜热稳定性的影响较小。

Tab. 3 Mechanical properties of PBAT/PLA/IPDI films

Testing direction	Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
Machine direction	PBAT	26.4 ± 1.1	476 ± 14
	PBAT/PLA	32.5 ± 4.9	313 ± 45
	PBAT/PLA/IPDI-0.1	37.7 ± 1.5	280 ± 35
	PBAT/PLA/IPDI-0.2	41.0 ± 3.1	255 ± 45
	PBAT/PLA/IPDI-0.5	41.8 ± 3.2	244 ± 29
	PBAT/PLA/IPDI-1.0	61.2 ± 5.3	231 ± 22
Transverse direction	PBAT	25.9 ± 0.1	1044 ± 17
	PBAT/PLA	19.8 ± 1.8	425 ± 31
	PBAT/PLA/IPDI-0.1	23.9 ± 2.1	669 ± 27
	PBAT/PLA/IPDI-0.2	32.6 ± 1.9	776 ± 21
	PBAT/PLA/IPDI-0.5	34.5 ± 1.7	790 ± 31
	PBAT/PLA/IPDI-1.0	37.3 ± 3.4	594 ± 81

2.6 PBAT/PLA/IPDI薄膜的力学性能

Tab.3列出了PBAT/PLA/IPDI共混薄膜的力学性能测试结果。可以看出,未改性的PBAT/PLA薄膜的纵向(MD)和横向(TD)拉伸强度分别为32.5 MPa和19.8 MPa,断裂伸长率分别为313%和425%。相比较而言,加入IPDI增容剂后,PBAT/PLA/IPDI共混薄膜的纵、横向拉伸强度逐渐增强,纵向的断裂伸长率尽管有一定的下降,但仍保持良好的韧性,横向的断裂伸长率则呈现先升高后降低的趋势。当添加0.5%的IPDI时,共混薄膜PBAT/PLA/IPDI-0.5的纵、横向拉伸强度增加到41.8 MPa和34.5 MPa,分别提高了28.6%和74.2%,横向断裂伸长率达到最大值790%。共混薄膜力学性能的提升,主要得益于IPDI的反应增容作用增强了PBAT和PLA两相界面的结合力,所形成的PBAT-g-PLA共聚物作为"桥梁"作用,将共混物承受的应力有效地从PBAT基体传递到PLA相中。随着IPDI增加至1.0%,PBAT/PLA/IPDI-1.0薄膜的拉伸强度进一步提高,但纵、横向的断裂伸长率下降,这可能是由于过量的增容剂导致共混体系中PLA分散相的相形态部分转变为连续相(如Fig.4(e)),其与PBAT两相界面的面积增大,因此较少的能量即可使薄膜断裂[17]。另外,共混薄膜的拉伸强度均为纵向高于横向,而断裂伸长率则表现为横向大于纵向,这是由于薄膜在吹塑过程中经牵引拉伸在纵向发生取向结晶,使纵向的分子链更易于排列,而横向的分子链则呈卷曲状态,在应力下分子链可以沿力方向滑移直至断裂,因而具有更高的断裂伸长率[5, 18]。

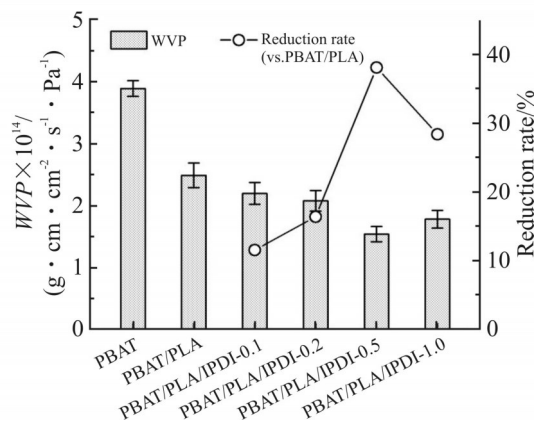


Fig. 7 Water vapor permeability coefficient of PBAT/PLA/IPDI films

2.7 PBAT/PLA/IPDI薄膜的水蒸气阻隔性能

Fig.7为共混薄膜的水蒸气透过系数(*WVP*)测试结果。在PBAT基体中加入PLA使共混薄膜的*WVP*值由3.89×10^{-14} g · cm/(cm^2 · s · Pa)降低至2.49×10^{-14} g · cm/(cm^2 · s · Pa),说明PLA的引入提高了薄膜的水汽阻隔性。在体系中添加增容剂IPDI后,共混薄膜的*WVP*进一步下降,当IPDI含量为0.5%时,共混薄膜PBAT/PLA/IPDI-0.5的*WVP*达到最小值,为1.54×10^{-14} g · cm/(cm^2 · s · Pa),与未增容的PBAT/PLA薄膜相比降低了38.2%。PBAT/PLA/IPDI共混薄膜水蒸气阻隔性能提升的主要原因是PBAT,PLA和IPDI在两相界面处反应形成了PBAT-*g*-PLA共聚物,

增强了薄膜的界面结合力，使聚合物基质之间的致密性增加，因而水蒸气透过薄膜的阻力增大。当IPDI的质量分数增加到1.0%时，共混薄膜的*WVP*有所增加，这可能是过量增容剂导致薄膜相形态的转变[19]导致的，与SEM测试结果一致。

3 结论

利用IPDI反应增容制备了PBAT/PLA/IPDI共混薄膜。研究表明，IPDI中的—NCO基团与PBAT和PLA的端基发生扩链反应生成了共聚物，PLA分散相尺寸变小且分布均匀，两相的界面黏结性增强，有效提高了PBAT和PLA的界面相容性。IPDI的加入改善了共混薄膜的结晶性能、力学性能和水蒸气阻隔性能，但对热稳定性影响不大。当IPDI含量为0.5%时，PBAT/PLA/IPDI共混薄膜的综合性能达到最佳水平，横、纵向拉伸强度由未增容PBAT/PLA薄膜的19.8 MPa/32.5 MPa分别提高至34.5 MPa/41.8 MPa，横向断裂伸长率由425%提升至790%，纵向断裂伸长率由313%略降至244%，水蒸气透过系数由3.89×10^{-14} g·cm/(cm^2·s·Pa)减小至1.54×10^{-14} g·cm/(cm^2·s·Pa)，降低了38.2%。研究结果为通过简单的反应增容实现生物降解包装薄膜材料力学和水蒸气阻隔等性能的同时增强提供了一条有效途径。

参考文献：

[1] Jiao J, Zeng X, Huang X. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene- adipate- co- terephthalate) – PBAT [J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3: 19-26.

[2] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 338-356.

[3] 王垒, 靳玉娟, 孟庆阳, 等. 聚乳酸与聚对苯二甲酸/己二酸/丁二酯共混物增容体系的制备及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1): 108-112.
Wang L, Jin Y J, Meng Q Y, *et al*. Preparation and properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate- co- terephthalate) composites with compatibilizer [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(1): 108-112.

[4] 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: 127487.

[5] Ma F, Wang B, Leng X, *et al*. Biodegradable PBAT/PLA/$CaCO_3$ blowing films with enhanced mechanical and barrier properties: investigation of size and content of $CaCO_3$ particles [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2200135.

[6] 丁跃, 卢波, 季君晖. 聚乳酸基生物可降解材料的相容性 [J]. 化学进展, 2020, 32(6): 738-751.
Ding Y, Lu B, Ji J H. Compatibilization strategies of PLA-based biodegradable materials [J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(6): 738-751.

[7] Kumar M, Mohanty S, Nayak S K, *et al*. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 8406-8415.

[8] 孟庆阳, 翁云宣. 环氧类增容剂反应增容PLA/PBAT共混体系的研究 [J]. 中国塑料, 2014, 28(2): 91-95.
Meng Q Y, Weng Y X. Study on PLA/PBAT blends prepared by reaction compatibilization with epoxy compatibilizers [J]. China Plastics, 2014, 28(2): 91-95.

[9] Wang X, Peng S, Chen H, *et al*. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in- situ reactive compatibilization [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 107028.

[10] Silva J M F, Soares B G. Epoxidized cardanol-based prepolymer as promising biobased compatibilizing agent for PLA/PBAT blends [J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106889.

[11] Han Y, Shi J, Mao L, *et al*. Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 21779-21790.

[12] 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.

[13] 莫智翔, 刘小超, 刘跃军, 等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物对PLA/PBAT共混物的相形态及其性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023,40(4): 2096-2106.
Mo Z X, Liu X C, Liu Y J, *et al*. Effect of styrene- maleic anhydride on phase morphology and properties of PLA/PBAT blends [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023,40(4): 2096-2106.

[14] Phetwarotai W, Suparanon T, Phusunti N, *et al*. Influence of compatibilizer and multifunctional additive loadings on flame retardation, plasticization, and impact modification of

polylactide and poly(butylene adipate- co- terephthalate) biodegradable blends [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 2094-2107.

[15] Yang H R, Jia G, Wu H, *et al*. Design of fully biodegradable super- toughened PLA/PBAT blends with asymmetric composition via reactive compatibilization and controlling morphology [J]. Materials Letters, 2022, 329: 133067.

[16] 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: 109549.

[17] Zhang Y, Jia S, Pan H, *et al*. Preparation, characterization and properties of biodegradable poly(butylene adipate- co- butylene terephthalate)/thermoplastic poly(propylene carbonate) polyurethane blend films [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32: 613-629.

[18] Wang X, Pan H, Jia S, *et al*. In- situ reaction compatibilization modification of poly(butylene succinate- co- terephthalate)/ polylactide acid blend films by multifunctional epoxy compound [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 213: 934-943.

[19] Jiang G, Li H, Wang F. Structure of PBAT/PPC blends prepared by in- situ reactive compatibilization and properties of their blowing films [J]. Materials Today Communications, 2021, 27: 102215.

Structure and Properties of Biodegradable Poly(butylene adipate terephthalate)/ Polylactic Acid Packaging Films with Isophorone Diisocyanate as Reactive Compatibilizer

Shuai Mao[1], Jiarong Gong[1], Wentao Sun[1], Boyuan Ning[1], Yaofa Luo[1], Pingfan Xu[1]
Yuansen Liu[1,2,3], Xiaoping Lan[4], Peikun Zhang[1], Yuan Liu[3]

(*1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, China; 2. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Technical Innovation Center for Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen 361005, China; 3. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4. Fujian Luge Novel Material Technology Co., Ltd, Jinjiang 362261, China*)

ABSTRACT: Isophorone diisocyanate (IPDI) as reactive compatibilizer was introduced into poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT)/polylactic acid (PLA) blend by melt blending and extruded into blown films. The effect of IPDI content on the phase morphology, crystallization behavior, mechanical, thermal and barrier properties of PBAT/PLA/IPDI blended films were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), universal tensile testing machine, thermogravimetric analyzer (TGA) and water permeability tester. Results demonstrate that the —NCO groups of IPDI can chemically react with PBAT and PLA to form copolymer, which reduces the particle size of PLA dispersed phase and leads to indistinct interface between the two- phase, effectively improving the interfacial compatibility between PBAT and PLA matrix. With increasing the IPDI content in PBAT/PLA/IPDI films, the crystallization ability of PBAT matrix and tensile strength increase, whilst the water vapor barrier performance increases first and then decreases. When the mass fraction of IPDI is 0.5%, compared with the pristine PBAT/PLA film, the PBAT/PLA/IPDI packaging film shows 74.2% and 28.6% enhancement in tensile strength on the transverse direction and machine direction, respectively, maintains decent breaking elongation of 790% and 244%, meanwhile, 38.2% reduction in water vapor permeability coefficient, which suggests the balanced overall mechanical and water vapor barrier properties.

Keywords: poly(butylene adipate terephthalate); polylactic acid; reactive compatibilization; water vapor barrier property; biodegradable