

橡塑助剂

# PLA-g-GMA 的制备及其对 PBAT/PLA 共混物结晶性能的影响

刘嘉铨<sup>1</sup>, 李孙辉<sup>2</sup>, 郭熙桃<sup>1</sup>, 严玉蓉<sup>1\*</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 广东必得福医卫科技股份有限公司, 广东 佛山 528208)

**摘要:** 以制备的聚乳酸 (PLA)-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝物 (PLA-g-GMA) 为聚(对苯二甲酸/己二酸丁二酯) (PBAT) 与 PLA 共混物的相容剂, 制得了 PBAT/PLA 共混物。采用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 分析了 GMA 质量分数对 PLA-g-GMA 接枝率的影响。发现当 GMA 质量分数为 20% 时, 制备的 PLA-g-GMA (G-20) 有效接枝率为 6.44%。通过 DSC、SEM 考察了 G-20 质量分数对 PBAT/PLA 共混物 (BA<sub>x</sub>, 其中, x% 为 G-20 的质量分数, 下同) 结晶以及微观形貌的影响。结果表明, G-20 的加入使共混物中 PLA 在降温过程中形成的结晶结构更完善, BA<sub>6</sub> 冷结晶峰消失; BA<sub>4</sub> 结晶温度由未添加相容剂共混物 (BA<sub>0</sub>) 的 75.4 °C 降至 68.0 °C; G-20 的加入使共混物在结晶初期速率常数由 0.83 (BA<sub>0</sub>) 降至 BA<sub>10</sub> 的 0.68, 抑制了初期 PLA 晶核产生, 但促使第 2 阶段结晶速率由 1.28 (BA<sub>0</sub>) 提高到 1.38 (BA<sub>2</sub>), 促进了 PBAT 晶体生长; G-20 使脆断截面中 PLA 与 PBAT 之间剥离程度减小; BA<sub>8</sub> 纤维强度由 BA<sub>0</sub> 的 0.25 cN/dtex 提高至 0.33 cN/dtex。

**关键词:** 聚(对苯二甲酸/己二酸丁二酯); 聚乳酸; 聚乳酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝物; 相容剂; 结晶动力学; 橡塑助剂

中图分类号: TQ320.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0665-08

## Preparation of PLA-g-GMA and its effect on crystallization properties of PBAT/PLA blends

LIU Jiaquan<sup>1</sup>, LI Sunhui<sup>2</sup>, GUO Xitao<sup>1</sup>, YAN Yurong<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. Guangdong Beautiful Health Co., Ltd., Foshan 528208, Guangdong, China)

**Abstract:** PBAT/PLA blends were synthesized from poly(terephthalic acid/butyldiester adipate) (PBAT) and polylactic acid (PLA) using the prepared polylactic acid-graft-glycidyl methacrylate (PLA-g-GMA) as compatibilizer. The effect of GMA mass fraction on the grafting rate of PLA-g-GMA was analyzed by FTIR and <sup>1</sup>HNMR, which showed that the PLA-g-GMA (G-20) grafting rate was 6.44% when the mass fraction of GMA was 20%. The influence of G-20 mass fraction on the crystallization and microstructure of PBAT/PLA blends (BA<sub>x</sub>, where x% is the mass fraction of G-20, the same below) was further investigated via DSC and SEM. The results showed that the addition of G-20 improved the crystalline structure of PLA in the blend during the cooling process with the cold crystallization peak of BA<sub>6</sub> disappeared, while the crystallization temperature of BA<sub>4</sub> decreased from 75.4 °C of the blend without compatibilizer (BA<sub>0</sub>) to 68.0 °C. Though the addition of G-20 reduced the rate constant of the blend from 0.83 (BA<sub>0</sub>) to 0.68 (BA<sub>10</sub>) at the initial crystallization stage, which inhibited the production of PLA nuclei at the initial stage, it increased the crystallization rate at the second stage from 1.28 (BA<sub>0</sub>) to 1.38 (BA<sub>2</sub>) thus promoting the growth of PBAT crystals. Furthermore, G-20 reduced the peeling degree between PLA and PBAT in brittle

收稿日期: 2022-07-13; 定用日期: 2022-09-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220655

作者简介: 刘嘉铨 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: msjqliu@mail.scut.edu.cn. 联系人: 严玉蓉 (1973—), 女, 教授, E-mail: yryan@scut.edu.cn.

section. The fiber strength of BA8 was increased from 0.25 cN/dtex of BA0 to 0.33 cN/dtex.

**Key words:** poly(butylene adipate/terephthalate); polylactic acid; polylactic acid-graft-glycidyl methacrylate; compatibilizer; crystallization kinetics; rubber and plastics auxiliaries

近年来, 全球气候及环境恶化趋势仍在继续, 各国针对环境保护的政策方针进一步加强。研发及使用绿色环保的材料替代传统难以降解、对环境污染大的材料成为大势所趋。2020 年 1 月, 中国颁发了《关于进一步加强塑料污染治理的意见》, 规划在未来几年内逐步禁止生产、使用一次性塑料制品。2021 年, 欧盟国家也开始提高对不可降解塑料制品的税收。国家政策的强化使得可降解材料的市场需求进一步扩大, 国内外厂家投产规模不断提高。目前, 聚乳酸 (PLA) 和聚(对苯二甲酸/己二酸丁二酯) (PBAT) 是较为常见的两种可生物降解材料<sup>[1]</sup>。

PBAT 作为芳香族-脂肪族共聚酯, 既拥有良好的物理机械性能, 也有优异的可生物降解性<sup>[2-6]</sup>。PLA 结晶度高、力学性能好, 且原料来源广泛, 在微生物环境中具有良好的降解性<sup>[7-10]</sup>。将 PBAT 与 PLA 共混, 能弥补 PBAT 强度不足和 PLA 室温下呈脆性<sup>[11]</sup>的缺点, 实现性能互补, 得到使用性能良好的可生物降解材料<sup>[12-14]</sup>。PBAT 与 PLA 本身相容性较差, 其共混体系在 PBAT 质量分数超过 40% 时会出现明显的相分离, 从而导致材料力学性能下降<sup>[15]</sup>。因此, 在 PBAT 与 PLA 共混时需加入一定量相容剂以改善两者相容性。其中, 使用较多的是能与两种原料反应的反应型相容剂, 如: 聚乳酸-马来酸酐接枝物 (PLA-g-MAH)、不饱和酯类 (DT)、环氧化合物 (REC)、过氧化物、异氰酸酯 (MDI) 以及扩链剂 (如 Lubtop、ADR-4368 等<sup>[16-19]</sup>)。但研究表明, 马来酸酐接枝物存在异味, 且对材料光学性能存在影响<sup>[20]</sup>。而各种扩链剂虽对 PBAT/PLA 体系具有良好的改性效果, 但会降低其生物可降解性, 不利于材料后续废弃处理<sup>[16]</sup>。

目前, PLA 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝物 PLA-g-GMA 是常用的一种 PLA 共混材料相容剂, 侧链 GMA 上的环氧基团活性较高, 可提高 PLA 与其他材料的相容性。例如: 接枝物的加入可使 PLA 与聚甲基乙撑碳酸酯 (PPC) 共混材料的强度提高, 热稳定性增加<sup>[21]</sup>。在 PLA/杨木粉复合材料中加入 PLA-g-GMA 作为相容剂, 可以有效改善两者的相容性, 使两相之间界面作用力增强, 材料强度比未添加时提高 3 倍, 断裂孔洞减少<sup>[22]</sup>。

本文采用过氧化二异丙苯 (DCP) 作为交联剂制备出 PLA-g-GMA 接枝物, 对比了不同 GMA 质量分数下接枝物的接枝率差异, 并将该接枝物作为 PBAT/PLA 共混体系相容剂制备出共混物, 研究了 PLA-g-GMA 对 PBAT/PLA 共混物结晶性能的影响。此外, 通过熔融纺丝法成功制备出 PBAT/PLA 共混纤维, 探究了该相容剂对 PBAT/PLA 纤维力学性能的影响。为进一步制备出综合性能良好的 PBAT/PLA 共混材料提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

PLA (6252D, 熔点为 155~170 °C, 熔融指数 70 g/10 min), Natureworks 公司; PBAT (A400, 熔点为 115~125 °C, 熔融指数 4.0 g/10 min), 珠海万通化工有限公司; GMA [工业品, 质量分数为 99%, 相对分子质量 142.15, 密度 1.025 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)], 广州远达新材料有限公司; DCP [Perkadox 14s-fl, 相对分子质量 338.5, 密度 1.08 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)], 阿克苏诺贝尔化学公司。

RTOI-55/20 型转矩流变仪, 广州普同实验分析仪器有限公司; Polylab OS PTW 16/40 型双螺杆挤出机, 德国热电卡尔斯鲁赫有限公司; VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司; DSC 204 F1 Phoenix 型差式扫描量热仪, 德国耐驰仪器公司; Nova NanoSEM 430 型扫描电子显微镜, 荷兰 FEI 公司; HDF-6A 型熔融纺丝实验机, 山东龙口华大塑业有限公司; YG021D 型单纱强力机, 常州第二纺织仪器厂。

### 1.2 PLA-g-GMA 的制备与纯化

采用转矩流变仪制备 PLA-g-GMA 接枝物, 其反应式如下所示。各原料配比如表 1 所示, 其中, DCP 加入量为 PLA 与 GMA 总质量的 0.8%。以 G-5 制备为例, 先将 0.4 g DCP 溶解于 2.5 g GMA 中, 再与 47.5 g PLA 进行预混, 使之包覆在 PLA 颗粒上, 随后一起加入转矩流变仪, 工艺参数设定为: 195 °C, 转子转速 50 r/min, 混合时间 10 min。制备得到白色块状的 PLA-g-GMA 接枝物。

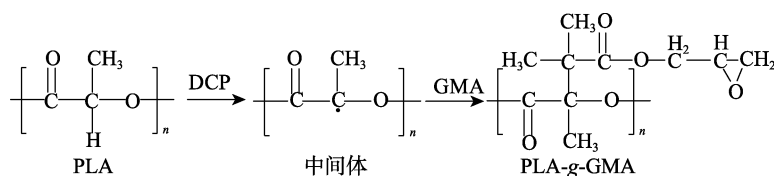


表1 GMA 与 PLA 混合配方  
Table 1 Mixing ratio of GMA and PLA

编号	w(PLA)/%	w(GMA)/%	w(DCP)/%
G-5	95	5	0.8
G-10	90	10	0.8
G-15	85	15	0.8
G-20	80	20	0.8

注: 质量分数均以 PLA 与 GMA 总质量为基准。

称取 10 g 样品溶于 20 mL 三氯甲烷中, 常温搅拌至完全溶解, 将溶液倒入过量无水乙醇中, 迅速析出大量白色絮状沉淀。将析出的沉淀过滤, 并用无水乙醇洗涤 2~3 次以除去未反应的 GMA, 得到的 PLA-g-GMA 样品放入 60 °C 真空烘箱干燥 6 h, 备用。

### 1.3 PBAT/PLA 共混物制备

选取接枝率最高的 PLA-g-GMA 接枝物 (编号

G-20) 为相容剂, 采用双螺杆挤出机制备共混物。其配方如表 2 所示。挤出工艺: 螺杆转速 25 r/min, 各区温度如表 3 所示。挤出物经自然冷却后切粒, 放入 60 °C 真空烘箱干燥 6 h, 即得 PBAT/PLA 共混物。

表2 PBAT/PLA 共混物的配方  
Table 2 Mixing ratio of PBAT/PLA/blends

编号	w(PBAT)/%	w(PLA)/%	w(PLA-g-GMA)/%
BA0	80	20	0
BA2	80	18	2
BA4	80	16	4
BA6	80	14	6
BA8	80	12	8
BA10	80	10	10

表3 共混挤出温度  
Table 3 Blending extrusion temperature

	Ts1	Ts2	Ts3	Ts4	Ts5	Ts6	Ts7	Ts8	Ts9	Ts10
温度/°C	175	180	185	190	190	190	185	185	180	180

注: Ts 表示挤出机加热区段。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 FTIR 测试

将纯化后的 PLA-g-GMA 样品溶解于三氯甲烷中, 进行 FTIR 测试, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4.2 <sup>1</sup>HNMR 测试

取 10 mg 左右纯化后 PLA-g-GMA 溶解于 CDCl<sub>3</sub> 中, 以四甲基硅烷为内标, 进行核磁共振氢谱测定。

#### 1.4.3 差示扫描量热 (DSC) 测试

对共混物粒料进行 DSC 测试。先将样品以 10 °C/min 的升温速率从 20 °C 升至 210 °C, 恒温 3 min, 以消除热历史, 再以同样速率降至 -50 °C, 停留 3 min 后再次升至 210 °C, 得到不同样品的 DSC 曲线。

#### 1.4.4 SEM 测试

采用液氮对不同共混物粒料进行低温脆断, 并对断面进行喷金处理, 在扫描电子显微镜下观察断面形貌。

#### 1.4.5 力学性能测试

采用熔融纺丝法, 将不同相容剂比例的 PBAT/PLA 共混物纺成纤维, 纺丝温度为 180~225 °C。使用单纱强力机, 参照 GB/T14344—2008《化学纤维长丝拉伸性能试验方法》对得到的初生丝进行拉伸性能测试。每个配比分别取 8~10 根纤维进行测试并取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

接枝物红外光谱测试结果如图 1 所示。在 1080~1200 和 1750 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应于 PLA 上 C—O—C 和 C=O 的伸缩振动, 1350~1450 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于 PLA 上甲基基团的变形振动。对比纯 PLA 谱图, 接枝物在 760 cm<sup>-1</sup> 左右有一个环氧基团的伸缩振动峰, 表明 GMA 成功接枝到 PLA 上。

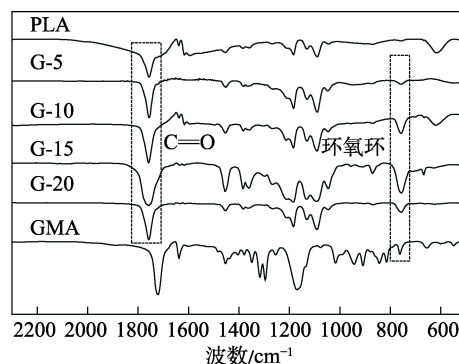


图1 PLA-g-GMA 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PLA-g-GMA

### 2.2 <sup>1</sup>HNMR 分析

以 G-20 为例, PLA-g-GMA 接枝物的 <sup>1</sup>HNMR 谱图如图 2 所示。

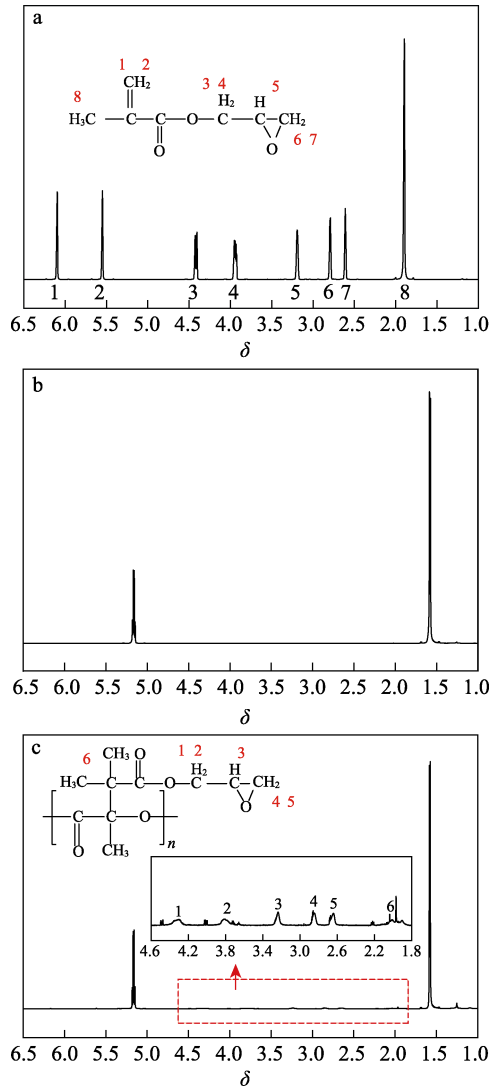


图 2 GMA (a)、PLA (b)、PLA-g-GMA (c) 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
 Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of GMA (a), PLA (b) and PLA-g-GMA (c)

可以看到，在  $\delta$  1.59 和  $\delta$  5.17 处有两个强烈的信号峰，该信号峰分别对应于 PLA 上甲基与亚甲基上的氢的化学位移<sup>[23]</sup>。而在  $\delta$  5.54 与  $\delta$  6.09 处没有观察到 GMA 中碳碳双键上氢的信号峰，表明接枝物中未残留 GMA 碳碳双键。在  $\delta$  1.8~ $\delta$  4.6 之间出现一系列微弱的信号峰，对应于 GMA 中环氧基团以及亚甲基上的质子峰，表明 GMA 成功接枝到 PLA 上<sup>[23]</sup>。

作为反应型相容剂，PLA-g-GMA 在 PBAT/PLA 共混物中的作用机理如图 3 所示<sup>[23]</sup>。可以看到，GMA 上的环氧基团可以分别与 PBAT 与 PLA 上的羧基进行反应，从而形成分子链之间的连接，改善两者相容性。因此，接枝物中 GMA 的接枝率是决定该相容剂作用效果的重要因素。

PLA-g-GMA 接枝率可采用核磁法计算得到。该方法通过对接枝物进行核磁共振氢谱测定，并对其中 PLA 特征峰以及 GMA 特征峰峰面积进行积分，接枝率 ( $G$ , %) 则为 GMA 特征峰与 PLA 特征峰面积积分的百分比<sup>[23]</sup>。该法操作简单，只需要对接枝物进行提纯去除未反应的 GMA 即可。由 GMA 特征峰 ( $\delta$  2.70) 和 PLA 亚甲基峰 ( $\delta$  5.17) 峰面积积分计算得到不同 PLA-g-GMA 样品的接枝率，结果如表 4 所示。随着 GMA 质量分数的增加，接枝率提高，当 GMA 质量分数为 20% 时，接枝率可达 6.44%。当 GMA 质量分数进一步提高时，配方中 PLA 质量分数会同时下降，GMA 不能完全包覆在 PLA 上，混合过程不稳定，且 GMA 质量分数继续提高后接枝率提高程度不大，因此，未继续探究 GMA 质量分数更高的情况。

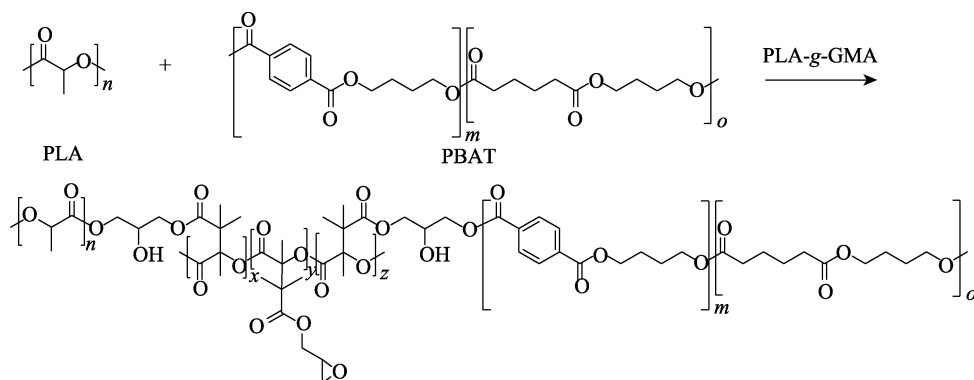


图 3 PLA-g-GMA 在 PBAT/PLA 共混物中的作用机理  
 Fig. 3 Reaction mechanism of PLA-g-GMA in PBAT/PLA blends

### 2.3 共混物结晶性能

共混物在升温过程中的 DSC 曲线如图 4a 所示。当 PBAT 与 PLA 以  $m(\text{PBAT}) : m(\text{PLA}) = 8 : 2$  的比例混合，BA0 共混物表现出两个独立的熔融峰，分别

对应于 PLA (熔点  $T_{m, \text{PLA}} = 173.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和 PBAT ( $T_{m, \text{PBAT}} = 119.2 \text{ }^\circ\text{C}$ )。两个熔融峰前面的结晶峰 ( $T_{cc1}$ 、 $T_{cc2}$ )，都属于 PLA 的冷结晶峰<sup>[24]</sup>。由于在降温过程中形成的 PLA 结晶不完善，在升温过程中，

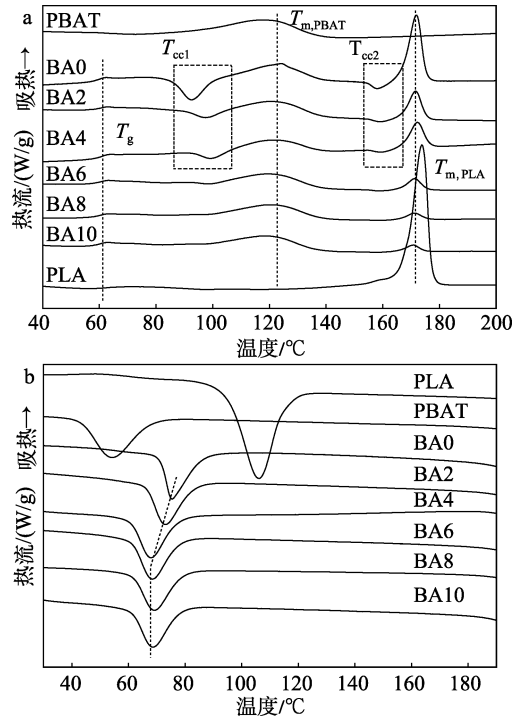
随着温度升高,链段运动能力提高,PLA 分子链发生重排,再次结晶,使结晶度提高<sup>[25]</sup>。随着相容剂的加入, $T_{cc1}$ 、 $T_{cc2}$ 峰面积减小,当相容剂质量分数达到 6%时,BA6 冷结晶峰消失。表明相容剂使 PLA 在降温过程中形成了较为完善的晶体结构,因此,冷结晶峰面积减小。随着相容剂的加入,共混后物中 PLA 的熔融焓减小,相容剂使得 PBAT 与 PLA 链间缠结程度增大,PBAT 在一定程度上抑制了 PLA 链段的运动能力<sup>[26]</sup>,使 PLA 自身结晶度减小。

表 4 PLA-g-GMA 接枝率  
Table 4 Grafting ratio of PLA-g-GMA

编号	w(GMA)/%	接枝率/%
G-5	5	2.14
G-10	10	3.58
G-15	15	5.09
G-20	20	6.44

如图 4b 所示,在降温过程中,纯 PLA 结晶温度在 105.8 °C 左右,PBAT 结晶温度在 54.1 °C 左右。两者共混后,共混物降温过程中只出现一个熔融结晶峰,结晶温度处于两者各自的结晶温度之间。由于 PLA 链段排列更为规整,结晶性能更好,因此,在降温过程中先形成“晶核”,促进 PBAT 进一步结晶<sup>[27]</sup>,两者形成共晶。如表 5 所示,相容剂使共混物结晶温度( $T_{c,peak}$ )降低,当相容剂质量分数为 4%时,BA4 结晶温度由 75.4 °C (BA0) 下降至 68.0 °C,

而后随着相容剂质量分数继续增加,结晶温度趋于稳定。由于较低的结晶温度下形成的结晶结构较为完善,这也解释了上述升温过程中 $T_{cc1}$ 、 $T_{cc2}$ 峰面积减小的现象。



a—二次升温过程; b—降温过程

图 4 PBAT/PLA 共混物的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of PBAT/PLA blends

表 5 PBAT/PLA 共混物的 DSC 结果  
Table 5 DSC results of PBAT/PLA blends

编号	$T_{m,PBAT}/^{\circ}C$	$\Delta H_{m,PBAT}/(J/g)$	$T_{m,PLA}/^{\circ}C$	$\Delta H_{m,PLA}/(J/g)$	$T_{c,peak}/^{\circ}C$	$(T_{c,conset}-T_{c,end})/^{\circ}C$	$\Delta H_c/(J/g)$	$T_g/^{\circ}C$
PLA	—	—	173.8	47.18	105.8	14.4	37.54	—
PBAT	119.2	11.77	—	—	54.1	16.9	18.15	—
BA0	124.1	9.71	171.9	47.50	75.4	14.9	12.70	60.5
BA2	122.6	7.91	171.6	21.67	73.0	15.3	13.59	60.1
BA4	121.7	6.76	172.2	22.37	68.0	15.3	13.98	60.8
BA6	121.6	8.10	171.3	11.64	68.4	15.2	13.18	60.6
BA8	121.6	8.13	171.3	8.50	69.2	15.9	13.22	61.1
BA10	120.4	7.36	170.9	9.90	69.0	15.2	13.20	59.4

注: PBAT 与 PLA 熔融焓  $\Delta H_{m,PBAT}$  与  $\Delta H_{m,PLA}$  均为均一化处理后结果;  $T_{c,conset}$  表示结晶起始温度;  $T_{c,end}$  表示结晶结束温度;  $\Delta H_c$  表示熔融结晶焓;  $T_g$  为 PLA 玻璃化转变温度; “—” 代表无数据。

采用 Jeziorny 法对降温过程进行结晶动力学分析。结晶度计算如式 (1) 所示,通过式 (2) 可进行温度-时间关系换算。Avrami 方程 [式 (3)] 中,指数  $n$  代表晶体生长维度,为时间维度与空间维度之和;异相成核时间维度为 0,均相成核时间维度为 1;晶体一维生长空间维度为 1,二维生长空间维度为 2,三维生长空间维度为 3<sup>[28]</sup>。 $n$  一般为 1~4 之

间的整数,但由于聚合物结晶过程较为复杂,往往同时存在不同的结晶生长方式和生长速度,因此, $n$  通常不会为整数<sup>[29-30]</sup>。 $k$  为结晶速率常数,表示结晶过程的快慢。对 Avrami 方程两边取对数,以  $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$  对  $\lg t$  作图,并进行线性拟合,由截距与斜率可分别计算得到  $k$  与  $n$ 。由于该结晶过程为非等温结晶,采用 Jeziorny 法 [式 (4)] 对结晶速率

常数进一步修正, 得到 Jeziorny 速率常数 ( $Z_c$ )<sup>[31]</sup>。

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH(T)}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH(T)}{dT} dT} \quad (1)$$

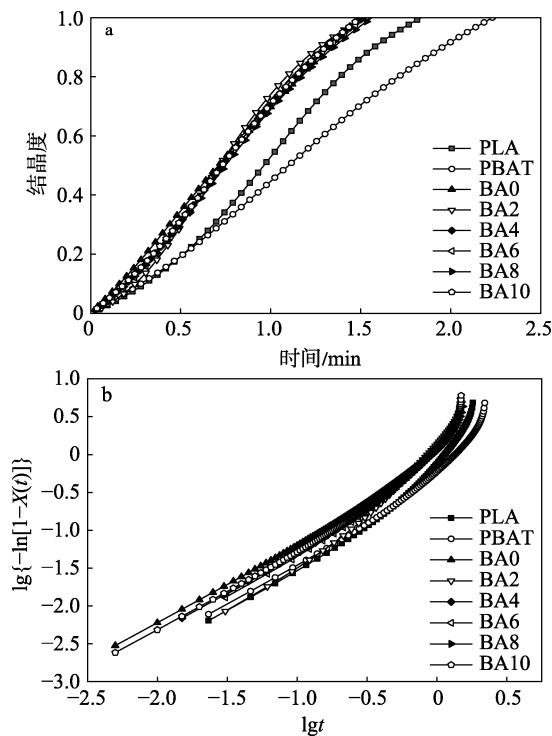
$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi} \quad (2)$$

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

$$\lg Z_c = \frac{\lg k}{\Phi} \quad (4)$$

式中:  $T$  表示温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $H$  表示结晶热焓,  $\text{J}$ ;  $X(T)$  表示某一温度下的相对结晶度, 通过式 (1) 积分得到;  $T_0$  表示开始结晶时温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_\infty$  表示结晶结束时的温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $t$  表示时间,  $\text{min}$ ;  $\Phi$  表示降温速率,  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  $X(t)$  表示某一  $t$  时刻 ( $\text{min}$ ) 的结晶度, 由  $X(T)$  通过式 (2) 转换得到;  $k$  为结晶速率常数;  $n$  为 Avrami 指数;  $Z_c$  为 Jeziorny 速率常数。

$\lg\{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$  曲线如图 5b 所示。所有曲线都可以大致分为两个阶段, 对曲线进行分段线性拟合求得 Avrami 指数 ( $n$ ) 及结晶速率常数 ( $Z_c$ ), 结果如表 6 所示。



a—结晶速率曲线; b— $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$  拟合曲线

图 5 PBAT/PLA 共混物结晶动力学分析

Fig. 5 Crystallization kinetics analysis of PBAT/PLA blends

第 1 阶段主要为晶核成形阶段, 此时 PBAT/PLA 共混物的 Avrami 指数在 1.10~1.40 之间, 共混物中 PLA 率先形成晶核, 属于异相成核, 晶体以一维和二维方式生长。第 2 阶段 PBAT/PLA 共混物 Avrami

指数在 1.76~2.13 范围内, 此时共混物中 PBAT 以二维方式生长, 部分 PLA 进行链段重排形成二次结晶<sup>[32-33]</sup>。添加相容剂前后共混物 Avrami 指数变化不大, 表明 PLA-g-GMA 对共混物结晶方式无较大影响。由  $Z_c$  可见, 相较于第 1 阶段, 第 2 阶段结晶速率大幅度提高, 且 PBAT 与 PLA 共混后, 共混物结晶速率提高。排列较为规整的 PLA 分子链段减少了 PBAT 分子链之间的缠结, 从而使结晶过程更快进行。作为 PLA 基相容剂, PLA-g-GMA 加入 PBAT/PLA 共混物后会在一定程度上阻碍第 1 阶段 PLA 晶核的形成, 使第 1 阶段结晶速率常数减小, 当相容剂质量分数为 10% 时其结晶速率常数由 0.83 下降至 0.68, 抑制了初期 PLA 晶核产生, 但促使第 2 阶段结晶速率由 1.28 (BA0) 提高到 1.38 (BA2), 促进了晶体生长。

表 6 共混物结晶动力学分析结果

Table 6 Results of crystallization kinetics analysis of the blends

	第 1 阶段		第 2 阶段	
	$n_1$	$Z_{c1}$	$n_2$	$Z_{c2}$
PLA	1.19	0.46	2.23	0.78
PBAT	1.15	0.49	2.02	0.56
BA0	1.10	0.83	1.76	1.28
BA2	1.40	0.85	2.13	1.38
BA4	1.17	0.77	1.97	1.29
BA6	1.27	0.86	2.13	1.27
BA8	1.24	0.85	2.13	1.20
BA10	1.10	0.68	1.91	1.32

注:  $n_1$ 、 $n_2$  和  $Z_{c1}$ 、 $Z_{c2}$  分别为第 1、第 2 阶段的 Avrami 指数和 Jeziorny 速率常数。

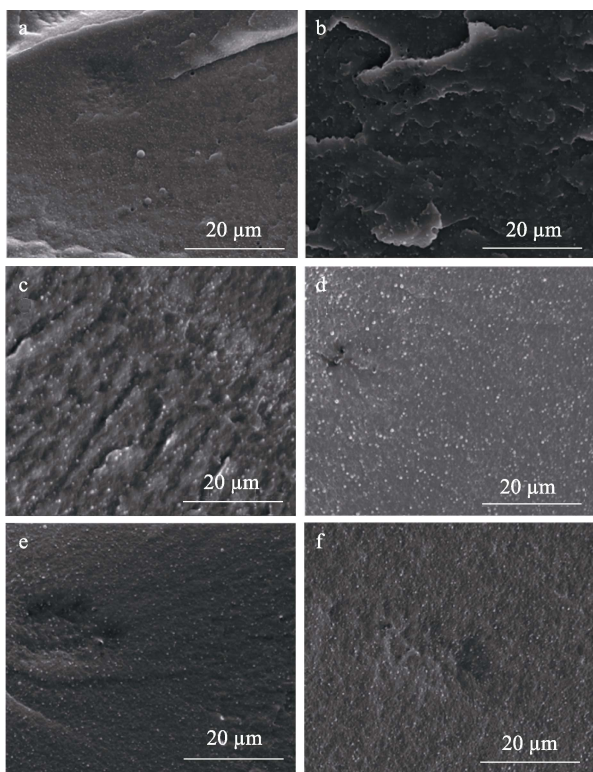
## 2.4 共混物微观形貌

PBAT/PLA 共混物的 SEM 图如图 6 所示, PLA 呈海岛结构均匀分散于 PBAT 基体中。如图 6a 所示, 在未添加相容剂的共混物中, 大部分 PLA 颗粒尺寸在  $0.5 \mu\text{m}$  左右, 但存在少数尺寸达  $1\sim 2 \mu\text{m}$  的颗粒, 这些颗粒容易剥离 PBAT 基体并形成较大孔洞。加入一定量相容剂 PLA-g-GMA 后 (图 6b~f), PLA 颗粒尺寸略有提高, 且可以观察到其尺寸分布均匀, 脆断过程中 PLA 颗粒的剥离程度减小, 表明相容剂提高了 PLA 与 PBAT 两相之间的相容性, 其界面粘结力提高。

## 2.5 纤维力学性能测试

PBAT/PLA 纤维拉伸测试结果如表 7 所示。由于 PBAT 黏度高, 其本身可纺性差, 只有在加入 PLA 共混后才可顺利纺丝。另外, PLA 的加入也可以起到增强效果, 使纤维强度提高。未添加相容剂的 PBAT/PLA 纤维断裂强度为  $0.25 \text{ cN/dtex}$  (断裂伸长率为 956.36%), 当 PLA-g-GMA 质量分数 < 4% 时,

初生纤维的断裂强度和断裂伸长率均有所下降, 这可能与配方中 PLA 质量分数的减少有关。当 PLA-g-GMA 质量分数为 8% 时, PBAT/PLA 纤维断裂强度提高至 0.33 cN/dtex, 表明 PLA-g-GMA 使 PBAT 与 PLA 之间相容性提高, 从而促进了 PLA 对 PBAT 的增强效果。



a—BA0; b—BA2; c—BA4; d—BA6; e—BA8; f—BA10

图 6 共混物的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of the blends

表 7 PBAT/PLA 纤维的拉伸性能

Table 7 Tensile test result of PBAT/PLA fibers

	断裂强度/(cN/dtex)	断裂伸长率/%
BA0	0.25	956.36
BA2	0.21	837.34
BA4	0.23	809.92
BA6	0.30	965.39
BA8	0.33	830.34
BA10	0.30	1087.59

### 3 结论

采用 DCP 作为交联剂制备了 GMA 质量分数不同的 PLA-g-GMA 接枝物, 研究了 GMA 质量分数对接枝物接枝率的影响, 并选用其中接枝率最高的配比作为 PBAT/PLA 共混物相容剂, 研究了该相容剂对 PBAT/PLA 共混物结晶性能以及微观形貌的影响, 结果表明:

(1) 以 DCP 为交联剂可以成功将 GMA 接枝到 PLA 上, 当配方中 GMA 质量分数为 20% 时, 接枝

率可以达到 6.44%。

(2) PLA-g-GMA 能有效促进 PBAT/PLA 共混物中 PBAT 结晶, 使 PBAT 晶体生长速率提高, 结晶速率常数由 1.28 (BA0) 提升到 1.38 (BA2), 随着 PLA-g-GMA 质量分数的提高, 共混物结晶温度降低, 共混物中 PLA 结晶结构更为完善。

(3) PLA-g-GMA 可以提高 PBAT 与 PLA 界面粘结力, 减小 PLA 剥离 PBAT 的程度, 改善 PLA 在 PBAT 基体中的分散情况。

(4) PLA-g-GMA 可改善 PBAT 与 PLA 之间的相容性, 使 PLA 对 PBAT 的增强效果提高, 共混纤维断裂强度可由 0.25 cN/dtex (BA0) 提高至 0.33 cN/dtex (BA8)。

研究表明, PLA-g-GMA 可以作为 PBAT 与 PLA 共混体系的相容剂, 通过调整接枝物中 GMA 的比例以及相容剂质量分数可以对接枝率以及相容效果进行调整, 未来在此基础上继续优化配方工艺, 可以提高 PLA 对 PBAT 的增强效果, 制备出综合性能更好的 PBAT/PLA 共混材料。

### 参考文献:

- [1] TAO Y (陶怡), KE Y (柯彦), LI J B (李俊彪), *et al.* Development status and prospect of biodegradable plastics industry in China[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2020, 48(12): 1-4.
- [2] HERRERA R, FRANCO L, RODRÍGUEZ-GALÁN A, *et al.* Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(23): 4141-4157.
- [3] GAN Z, KUWABARA K, YAMAMOTO M, *et al.* Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(2): 289-300.
- [4] VENKATESAN R, RAJESWARI N. Nano-silica reinforced poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites: Preparation, characterization and properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(9): 4785-4801.
- [5] MOHANTY S, NAYAK S K. Biodegradable nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays[J]. *International Journal of Plastics Technology*, 2010, 14(2): 192-212.
- [6] LIU T Y (刘天祚), LIANG B (梁兵), LONG J P (龙佳朋). Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(3): 598-603, 632.
- [7] WANG M (王敏), QIN C J (秦春君), YU H (于海), *et al.* Effect of polylactic acid (PLA) on growth of edaphon and biodegradation property of PLA[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (环境工程学报), 2012, 6(11): 4240-4244.
- [8] ZHAO J L (赵吉丽). Preparation and properties of biodegradable poly(L-lactide) films[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2020.
- [9] ZHU Z L (朱振林), WANG S L (王松林), JIANG B X (姜冰雪), *et al.* Study on biodegradation polyesters and their evaluation methods[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2022, 73(1): 110-121.
- [10] GARLOTTA D. A literature review of poly(lactic acid)[J]. *Journal of Polymers & The Environment*, 2001, 9(2): 63-84.
- [11] RAZAVI M, WANG S Q. Why is crystalline poly(lactic acid) brittle at room temperature?[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(14): 5429-5441.
- [12] AL-ITRY R, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2012, 97(10): 1898-1914.
- [13] SU S, DUHME M, KOPITZKY R. Uncompatibilized PBAT/PLA

- blends: Manufacturability, miscibility and properties[J]. *Materials*, 2020, 13(21): 1-17.
- [14] SHI J H (史军华), YAO J (姚进), LI Z H (李知函), *et al.* Preparation and performance of modified cellulose nanocrystal/poly(lactic acid) composite materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 45-50, 79.
- [15] LIN Q (林强), DING Z (丁正), WANG Y X (王迎雪), *et al.* Structure and properties of PLA/PBAT composite[J]. *Plastics (塑料)*, 2016, 45(3): 65-67.
- [16] ZONG J D (宗敬东). Study on compatibilization of PBAT/PLA blends[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2020, 47(19): 63-66.
- [17] ZHANG Y F (张云飞), HUANG A P (黄安平), ZHANG W X (张文学), *et al.* Research progress of PLA/PBAT composites[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2019, 47(1): 154-158.
- [18] LI G Y (李盖禹), XU G Z (许国志), JI J H (季君晖), *et al.* Study on compatibility of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. *China Plastic (中国塑料)*, 2017, 31(4): 51-56.
- [19] 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(21): 8406-8415.
- [20] ZHANG Q (张倩), CHI W H (迟卫瀚), ZHANG Y (张雨), *et al.* Preparation and properties of high-performance eco-friendly PLA/PPC/PLA-g-GMA composites[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2021, 49(11): 45-49.
- [21] MENG X Y (孟祥宇), SONG L X (宋立新), SHI Y (史颖), *et al.* Preparation of PLA-g-GMA and its influence on properties of PLA/PPC blends[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2020, 48(3): 54-58.
- [22] XIE Z H (谢振华), CHU F X (储富祥), WANG C P (王春鹏), *et al.* Preparation of poly(lactic acid) grafted with glycidyl methacrylate through reactive extrusion and its compatibilization[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(5): 125-128, 134.
- [23] LIU J S, JIANG H H, CHEN L B. Grafting of glycidyl methacrylate onto poly(lactide) and properties of PLA/starch blends compatibilized by the grafted copolymer[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(3): 810-816.
- [24] LIU F (刘斐), FU C X (傅楚娟), ZHAO L (赵龙), *et al.* Influence of isothermal cold crystallization on impact toughness and heat resistance of PLA/PBAT blends[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2019, 47(11): 59-64.
- [25] LIU G J (刘广军). Research progress on poly lactic acid (PLA) crystallization factors[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2016, 44(3): 28-31.
- [26] WU D D, GUO Y, HUANG A P, *et al.* Effect of the multi-functional epoxides on the thermal, mechanical and rheological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polylactide blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(10): 5567-5591.
- [27] CHEN X Y (陈小英), XU N (徐甯), PANG S J (庞素娟), *et al.* Preparation and property of PLA-reinforced PBAT blend[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(6): 122-125.
- [28] YU Z Y (俞张勇), YANG Z K (杨兆昆), SHI D J (施冬健), *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics of PLA/lignin based composite[J]. *Plastics (塑料)*, 2021, 50(5): 103-107, 118.
- [29] SHI H, CHEN X, CHEN W K, *et al.* Crystallization behavior, heat resistance, and mechanical performances of PLLA/myo-inositol blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(16): 44732.
- [30] MAO P L (毛佩林). Crystallization kinetics of PLA/talc composites [J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment (橡塑技术与装备)*, 2018, 44(24): 14-22.
- [31] HE S J (何世杰), CHEN X (陈欣), LI X L (李细林), *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics of PA6 with different relative viscosity[J]. *China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业)*, 2021, 44(2): 12-17.
- [32] ZHOU Z B (周志斌), LIU Y J (刘跃军), LIU X C (刘小超). Crystallization kinetics research on PLA/PBAT composites system filled with modified nano-SiO<sub>2</sub>[J]. *Packaging Journal (包装学报)*, 2017, 9(3): 9-24.
- [33] HUANG X L (黄秀龙), ZHANG H (张华), JI X (季欣), *et al.* Influence of talc on nonisothermal crystallization behaviors of PLA/PBAT blends[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2018, 46(10): 45-50.

(上接第 637 页)

- [37] BRAUSCH J, RAND G. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(11): 1518-1532.
- [38] YIN Z H, LI Y F, GAN H X, *et al.* Synergistic effects and antityrosinase mechanism of four plant polyphenols from *Morus* and *Hullless Barley*[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131716.
- [39] LYU P (吕平), PAN S Y (潘思轶). Synergistic antioxidant effect of Tangerine peel and Pu'er tea total flavonoids[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2020, 41(3): 59-64.
- [40] LEE J H, LEE S J, PARK S, *et al.* Characterisation of flavonoids in *Orostachys japonicus* A. Berger using HPLC-MS/MS: Contribution to the overall antioxidant effect[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(4): 1627-1633.
- [41] LIU W, ZOU C, HU J, *et al.* Kinetic characterization of tyrosinase-catalyzed oxidation of four polyphenols[J]. *Current Medical Science*, 2020, 40(2): 239-248.
- [42] JIMENEZ A, MUNOZ J, MOLINA F, *et al.* Spectrophotometric characterization of the action of tyrosinase on *p*-coumaric and caffeic acids: Characteristics of *o*-caffeoquinone[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(16): 3378-3386.
- [43] FAN M, ZHANG G, HU X, *et al.* Quercetin as a tyrosinase inhibitor: Inhibitory activity, conformational change and mechanism[J]. *Food Research International*, 2017, 100(1): 226-233.
- [44] YU Q, FAN L, DUAN A. Five individual polyphenols as tyrosinase inhibitors: Inhibitory activity, synergistic effect, action mechanism, and molecular docking[J]. *Food Chemistry*, 2019, 297: 124910.
- [45] SHEN M L, LIU K, LIANG Y F, *et al.* Extraction optimization and purification of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. and evaluation of tyrosinase inhibitory activity of the anthocyanins[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(3): 1750-3841.

(上接第 649 页)

- [36] HU P, ZHU T, WANG X P, *et al.* Aqueous Zn//Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>//Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> batteries with simultaneous Zn<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> intercalation/de-intercalation[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 492-498.
- [37] ZHU T, HU P, WANG X P, *et al.* Realizing three-electron redox reactions in NASICON-structured Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1803436.
- [38] ZATOVSKY I. NASICON-type Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2010, 66: I12-U194.
- [39] YE B Q, XU L, WU W B, *et al.* Encapsulation of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets into 1D carbon nanobelts as anodes with enhanced lithium/sodium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(9): 3329-3342.