

反应性增容改性生物可降解聚乙醇酸(PGA)/聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)共混物的力学性能与热稳定性

曹忠瑞, 詹子安, 时子光, 沈建祥

嘉兴大学材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴

收稿日期: 2025年11月10日; 录用日期: 2025年12月3日; 发布日期: 2025年12月15日

摘 要

本研究以聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)为增韧剂对生物基可降解塑料聚乙醇酸(PGA)进行增韧改性, 并采用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)作为反应增容剂实现原位增容。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)等测试结果表明, MDI已成功与PGA/PBAT发生反应。随着PBAT含量的增加, PGA/PBAT共混物的冲击强度随之增加。当PBAT含量达到70%时, PGA与PBAT之间的界面结合力增强, 使共混物的冲击强度从2.5 kJ/m²大幅提升至55.6 kJ/m²。由于PGA与PBAT的熔融温度(T_m)存在明显差异, 链延伸效应降低了共混物的结晶度和结晶温度, 这也有利于韧性的提升; 同时, 与PBAT共混可改善PGA的热稳定性。综上, 本研究成功制备出一种韧性与热稳定性均得到增强的新型生物可降解共混材料。

关键词

聚乙醇酸, 反应性增容, 增韧, 热稳定性

Mechanical Properties and Thermal Stability of Biodegradable Polyglycolic Acid (PGA)/Poly(butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) Blends Modified by Reactive Compatibilization

Zhongrui Cao, Zi'an Zhan, Ziguang Shi, Jianxiang Shen

College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang

文章引用: 曹忠瑞, 詹子安, 时子光, 沈建祥. 反应性增容改性生物可降解聚乙醇酸(PGA)/聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)共混物的力学性能与热稳定性[J]. 材料科学, 2025, 15(12): 2167-2173. DOI: 10.12677/ms.2025.1512230

Abstract

In this study, poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) was used as a toughening agent to modify polyglycolic acid (PGA), a bio-based biodegradable plastic, for toughness enhancement, and diphenylmethane diisocyanate (MDI) was employed as a reactive compatibilizer to achieve *in-situ* compatibilization. Results from Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and other characterizations demonstrated that MDI had successfully reacted with PGA/PBAT. With the increase in PBAT content, the impact strength of the PGA/PBAT blends increased accordingly. When the PBAT content reached 70%, the interfacial adhesion between PGA and PBAT was enhanced, leading to a significant increase in the impact strength of the blends from 2.5 kJ/m² to 55.6 kJ/m². Due to the significant difference in melting temperature (T_m) between PGA and PBAT, the chain extension effect reduced the crystallinity and crystallization temperature of the blends, which was also beneficial to toughness improvement; meanwhile, blending with PBAT could enhance the thermal stability of PGA. In conclusion, this study successfully prepared a novel biodegradable blend material with improved toughness and thermal stability.

Keywords

Polyglycolic Acid (PGA), Reactive Compatibilization, Toughening, Thermal Stability

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着人们对环境保护的高度重视,生物可降解高分子材料逐渐引起了工业界和学术界的广泛兴趣。但是除了天然橡胶等少数高分子材料品种外,绝大多数高分子材料的生产均依赖于化石资源(主要是石油和煤)。在能源、资源与环境都受到严重挑战的今天,开发生物基可再生高分子材料减少对石油等不可再生资源的依赖,对促进全球经济的可持续发展具有十分重大的意义。当前趋势是采用生物可降解材料作为石油基高分子材料的替代品[1]。然而,大多数生物聚合物存在产量有限、力学性能较差的问题,这严重阻碍了它们的应用。因此,开发高性能的新型生物聚合物至关重要。

聚乙醇酸(Polyglycolic acid, 简称 PGA)是一种具有简单脂肪族酯结构的生物基聚合物。PGA 具有优异的生物可降解性和生物相容性,但高分子量 PGA 的聚合难度极大。因此,其价格居高不下,目前应用基本局限于医疗领域[2]-[5]。然而,由于 PGA 具有可结晶性与高密度,因此 PGA 还具备优异的气体阻隔性和力学性能[6]。其气体阻隔能力是 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)的 100 倍、PLA(聚乳酸)的 1000 倍,同时力学强度也达到或超过其他树脂。因此,PGA 的应用已经涉及到高阻隔材料、生物可降解包装等领域[7]-[10]。但与 PLA 类似,PGA 仍存在韧性较差、热稳定性不足等缺陷,这在很大程度上限制了它的应用。因此,PGA 的韧性改性至关重要。

2. 实验原料和仪器

2.1. 实验材料

聚乙醇酸(PGA, Vytal pellets J116 型号)由中国普晶化工有限公司提供,其重均分子量为 150,000 g/mol。

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT, 型号 FC1200)由巴斯夫(BASF)提供, 其重均分子量为 53,000 g/mol, 密度为 1.23 g/cm³。二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)购自中国上海麦克林生化科技有限公司。

2.2. 材料制备

共混前, 将 PGA 与 PBAT 颗粒置于 80℃ 的真空烘箱中干燥 12 h。PGA/PBAT/MDI 共混物通过转矩流变仪(XSS-300 型)制备, 制备条件为: 转速 70 转/分钟、温度 230℃、时间 5 分钟。采用微型注塑机(SZS 型, 中国武汉瑞鸣实验仪器有限公司)制备测试样品, 注塑条件如下: 注塑温度 245℃、模温 70℃、注塑时间 10 秒。

2.3. 主要表征方法

采用美国赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher)的 iS50 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪, 在室温下测试样品的红外光谱, 测试波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹。采用美国 TA 仪器公司的 DSC25 型差示扫描量热仪(DSC)分析样品的热行为: 样品先从室温以 10℃/min 的速率加热至 250℃, 在氮气氛围下保温 3 分钟以消除热历史; 随后将样品冷却至 -80℃, 再以 10℃/min 速率重新加热至 250℃。

采用 TA Q100 型热重分析仪(TGA)评估样品的热稳定性。样品在氮气氛围下, 以 20℃/min 的速率加热至 600℃, 并测定其 5%失重温度(即 5%分解温度)。

拉伸试验依据 GB/T 529-2008 标准, 采用中国青岛某仪器有限公司的拉伸试验机进行测试, 拉伸速度为 10 mm/min。拉伸试样为哑铃型, 标距长度 20 mm、宽度 4 mm、厚度 2 mm。

冲击性能依据 GB/T 1843/1-A 标准, 使用中国高特威尔测试仪器有限公司的 GT-7045-MDL 型冲击试验机进行测试。冲击试样为带缺口冲击样条, 宽度 8 mm、厚度 4 mm。每种样品测试 5 个, 取平均值作为结果。

3. 结果与讨论

尽管 PLA 的增韧改性已被广泛研究, 但针对 PGA 的相关研究却较为少见。为深入探究增韧剂 PBAT 的作用效果, 本研究制备了一系列 PBAT 含量分别为 10%、30%、50%、60%、70%和 80%的 PGA/PBAT 共混物, 并且采用 MDI 为增容剂, 对 PGA/PBAT 进行原位增容反应。本研究对共混物 PGA/PBAT/MDI 之间的化学反应、力学性能、差示扫描量热(DSC)及热稳定性进行了探究。

3.1. 傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析

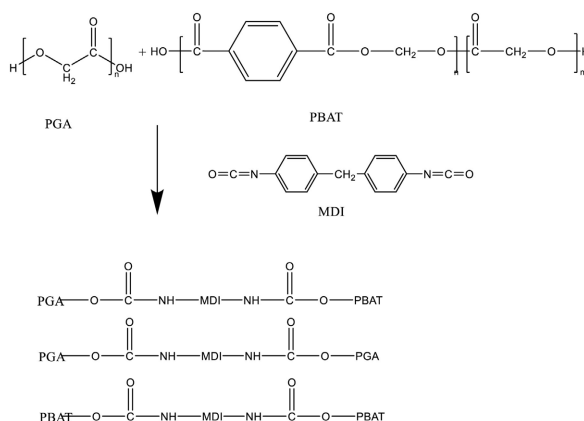


Figure 1. Schematic diagram of the reaction of PGA and PBAT with MDI
图 1. PGA 和 PBAT 与 MDI 反应示意图

PGA、PBAT 与 MDI 的扩链反应如图 1 所示。由于二异氰酸酯-NCO (MDI 的核心活性成分)与 PGA 和 PBAT 分子的羟端基-OH 反应活性高, 可通过氨基甲酸酯键结合, PGA 和 PBAT 与 MDI 反应示意图如图 1 所示。因此, 通过熔融共混后, 最终得到复杂的混合物产物, 包括支化 PGA、支化 PBAT 以及 PGA-PBAT 交联结构[11]。共混物的化学结构通过 FTIR 光谱(图 2)得到验证: 在所得共混物的红外光谱中, 未出现 2300 cm^{-1} 处的吸收峰(该峰对应 MDI 的异氰酸酯基团-NCO); 同时, 在 3400 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯键中的-N-H 吸收峰, 这表明 MDI 已与 PGA 和 PBAT 完全反应[12]。

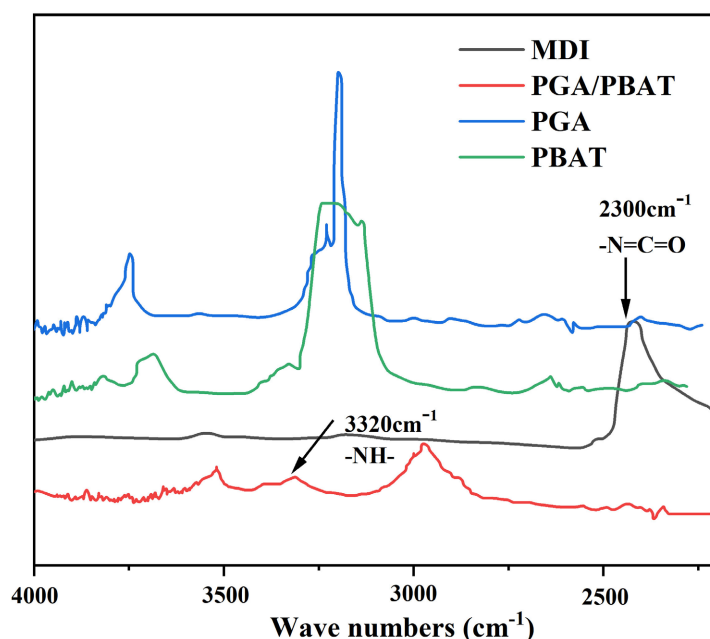


Figure 2. FTIR spectra of PGA, PBAT, MDI and PGA/PBAT/MDI samples

图 2. PGA、PBAT、MDI 以及 PGA/PBAT/MDI 样品红外光谱图

3.2. 力学性能

共混物的冲击强度如图 3 所示。由图 3 可知, 纯 PGA 材料表现出明显的脆性, 冲击强度只有 2.5 KJ/m^2 。当在 PGA 中加入 PBAT 后, 明显提高了 PGA 的韧性。随着 PBAT 含量的增加, PGA/PBAT 冲击强度增加, 当 PBAT 含量达到 80% 时, PGA/PBAT 冲击强度达到了 35.6 KJ/m^2 , 比纯 PGA 提高了 14 倍。PGA/PBAT 体系中添加 MDI 后, 可以明显提升体系的缺口冲击强度。从结果可以看出, 当 PBAT 含量低于 70% 时, MDI 的作用显著, 如 PGA/PBAT (30/70) 缺口冲击强度为 35 KJ/m^2 , 而加入 MDI 后, PGA/PBAT/MDI 冲击强度达到 55.6 KJ/m^2 。因此, 添加 MDI 可有效提升体系的冲击强度。但当 PBAT 含量达到 70% 后, 相容剂(MDI)的作用受到抑制。进一步研究发现, 当 PBAT 含量达到 80% 时, 有无 MDI 的体系均表现出较高的冲击强度。所有 PGA/PBAT/MDI 体系中, 当 MDI 每百克含量 (phr) 为 1 phr, PGA 与 PBAT 质量比(wt/wt) 为 30/70 时, 得到最高的冲击强度 55.6 KJ/m^2 , 比纯 PGA 提高了 22 倍。

共混物的断裂伸长率如图 4 所示。与冲击强度结果一致: 当 PBAT 含量低于 70% 时, 添加 MDI 有利于提升断裂伸长率; 而当 PBAT 含量达到 80% 时, MDI 的这一作用消失。与 PBAT 对冲击强度的影响不同: 当添加 30% PBAT 时, 体系断裂伸长率从 20% 显著提升至约 100%, 随着 PBAT 含量的增加, 断裂伸长率也随之增加, 当 PBAT 含量达到 80% 时, 断裂伸长率达到 267%, 比纯 PGA 提高了 53 倍。

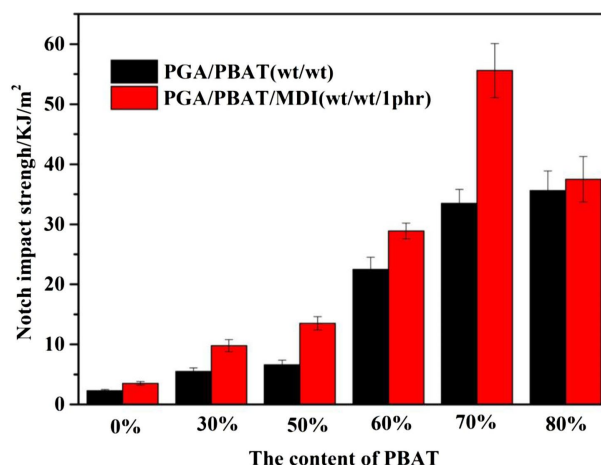


Figure 3. Impact strength of PGA/PBAT and PGA/PBAT/MDI samples

图 3. PGA/PBAT 以及 PGA/PBAT/MDI 样品缺口冲击强度

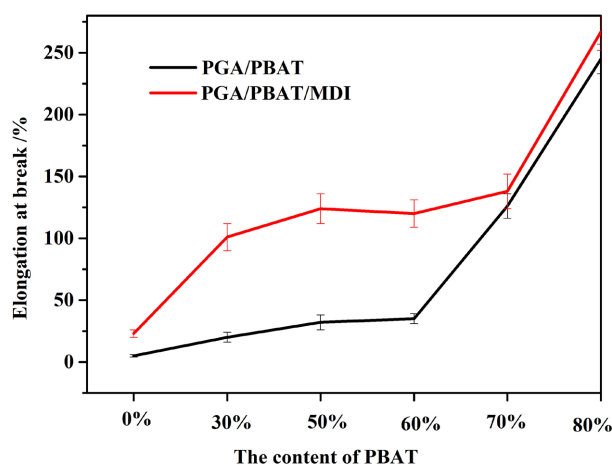


Figure 4. Elongation at break of PGA/PBAT and PGA/PBAT/MDI

图 4. PGA/PBAT 以及 PGA/PBAT/MDI 断裂伸长率

3.3. 热性能

DSC 数据如表 1 所示。与 MDI 反应后，共混物的冷结晶温度(T_c)向低温偏移，这表明相容性体系中形成了更多成核中心。其原因可能是在共混物中引入了长链支化结构，而长链支化聚合物具有更强的成核能力[13][14]。但由于扩链反应导致分子量增大，使得聚合物分子链缠结，导致体系的流动性下降，进而抑制了晶体的生长。因此，共混物的结晶度、结晶焓及熔融温度均有所降低。PGA/PBAT 共混物的 DSC 曲线呈现两个熔融吸热峰，这一现象源于体系中聚合物分子结构的复杂性，导致体系中晶体的完善程度较低，在加入 PBAT 和 MDI 后，整个体系发生复杂的扩链、接枝或者端基反应，影响了链的移动性，增加了晶核，在降温过程中产生了不同的晶型。由于酯键的热不稳定性及自身较高的熔融温度，PGA 在加工过程中易发生分解，因此提升 PGA 的热稳定性也至关重要。从共混物的 TGA 曲线(图 5)中可以看到，在氮气气氛下，5%失重温度(即 5%分解温度)也列于表 1 中。通过加入 MDI 对 PGA 进行扩链改性，可提升纯 PGA 的热稳定性，主要原因是体系发生的复杂化学反应，更多的分子链的缠结；但对于所有 PGA/PBAT 共混物(无论是否添加 MDI)，其 5%失重温度基本一致。同时，所有共混体系的 5%失重温度均比纯 PGA 至少提升了 30℃，这一结果表明，通过与 PBAT 共混可有效改善 PGA 的热稳定性。

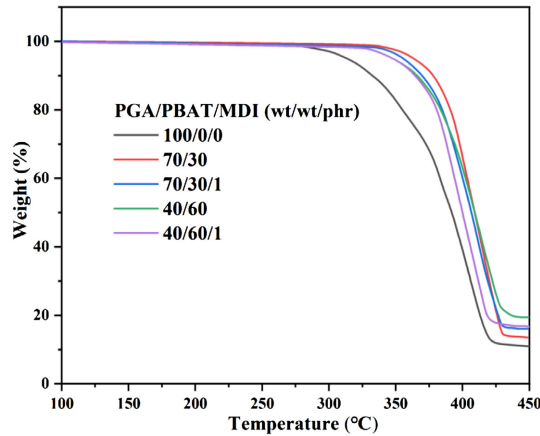


Figure 5. Thermogravimetric curves of PGA, PGA/MDI, and PGA/PBAT/MDI
图 5. PGA、PGA/MDI 以及 PGA/PBAT/MDI 热重曲线

Table 1. Thermal property data of PGA/PBAT/MDI
表 1. PGA/PBAT/MDI 热性能数据

PGA/PBAT/MDI (wt/wt/phr)	ΔH_m PGA/(J/g)	X_c PGA/(%)	T_c PGA/(°C)	ΔH_c PGA/(J/g)	T_m /(°C)	$T_d 5\%$ /(°C)
100/0/0	68.5	34.8	195.2	61.5	220.1	306.1
100/0/1	56.7	29.1	187.8	48.7	210.6/220.1	337.6
70/30/0	60.3	30.1	196.3	55.1	216.3/221.2	359.9
70/30/1	38.4	20.2	186.9	24.8	211.3/220.0	347.7
50/50/0	28.3	14.6	193.8	10.8	214.8/221.9	344.8
50/50/1	24.2	12.3	189.1	10.7	210.4/220.1	343.0
40/60/0	25.7	13.4	194.1	15.9	213.1/221.5	350.5
40/60/1	16.6	8.4	190.9	5.2	212.2/220.1	352.7
30/70/0	15.2	7.1			220.6	344.6
30/70/1	9.8	4.0			221.5	345.7
20/80/0					221.1	343.7
20/80/1					220.1	349.8

4. 结论

本研究通过熔融加工制备了一系列不同 PGA/PBAT/MDI 可生物降解共混物。由于扩链反应的发生，添加 MDI 显著提高了共混物的韧性。初始阶段，随着 PBAT 含量的增加，冲击强度保持稳定；当 PBAT 含量达到 80%时，PGA/PBAT 冲击强度达到了 35.6 KJ/m²，比纯 PGA 提高了 14 倍。通过对比不同组分 PGA/PBAT/MDI 样品的冲击强度可知，当 PBAT 含量达到 80%时，即使不添加 MDI，对冲击强度和断裂伸长率都不受影响。此外，原位增容降低了共混物的结晶度，这有利于提升共混物的韧性。结果表明，以 PBAT 为增韧剂可以提高 PGA 的韧性，加入界面相容剂 MDI，原位生成共聚物，进一步使得 PGA 的冲击强度增加。当 PGA/PBAT/MDI (wt/wt/phr)达到 30/70/1 时，体系冲击强度最大，达到 55.6 KJ/m²，比纯 PGA 提高了 22 倍。同时 PBAT 和 MDI 改善了 PGA 的热稳定性，所有共混物的 5%热分解温度均比纯 PGA 至少提升了 30℃。

PGA 与 PLA 相比，具有超高强度，通过加入 PBAT 和 MDI，进行简单的熔融共混技术，可制备出一系列强度与韧性各异的 PGA/PBAT 共混物。该共混物作为极具潜力的生物基高分子材料，可进一步丰富可生物降解材料的种类和应用领域。

基金项目

嘉兴大学大学生科研训练计划(SRT)项目(项目编号: 8517241332)。

参考文献

- [1] Liu, C., Yan, G., Gao, J., Guo, H. and Hou, Q. (2024) Advances in Valorization of Biomass-Derived Glycolic Acid toward Polyglycolic Acid Production. *Catalysts*, **14**, Article 903. <https://doi.org/10.3390/catal14120903>
- [2] Budak, K., Sogut, O. and Aydemir Sezer, U. (2020) A Review on Synthesis and Biomedical Applications of Polyglycolic Acid. *Journal of Polymer Research*, **27**, Article No. 208. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02187-1>
- [3] Sanko, V., Sahin, I., Aydemir Sezer, U. and Sezer, S. (2019) A Versatile Method for the Synthesis of Poly(glycolic Acid): High Solubility and Tunable Molecular Weights. *Polymer Journal*, **51**, 637-647. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0182-7>
- [4] Peng, C., Lyu, M., Guo, P., Jia, Z., Li, M., Sang, L., *et al.* (2025) Toughening Biodegradable Poly (Glycolic Acid) with Balanced Mechanical Properties by Biobased Poly (Butylene 2,5-Furanoate). *Journal of Polymers and the Environment*, **33**, 2161-2172. <https://doi.org/10.1007/s10924-025-03511-w>
- [5] Fu, Y., Zhu, L., Liu, B., Zhang, X. and Weng, Y. (2024) Biodegradation Behavior of Poly (Glycolic Acid) (PGA) and Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) Blend Films in Simulation Marine Environment. *Polymer*, **307**, Article ID: 127295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127295>
- [6] Yang, F., Zhang, C., Ma, Z. and Weng, Y. (2022) *In Situ* Formation of Microfibrillar PBAT in PGA Films: An Effective Way to Robust Barrier and Mechanical Properties for Fully Biodegradable Packaging Films. *ACS Omega*, **7**, 21280-21290. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02484>
- [7] Samantaray, P.K., Little, A., Haddleton, D.M., McNally, T., Tan, B., Sun, Z., *et al.* (2020) Poly (Glycolic Acid) (PGA): A Versatile Building Block Expanding High Performance and Sustainable Bioplastic Applications. *Green Chemistry*, **22**, 4055-4081. <https://doi.org/10.1039/d0gc01394c>
- [8] Jem, K.J. and Tan, B. (2020) The Development and Challenges of Poly (Lactic Acid) and Poly (Glycolic Acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **3**, 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>
- [9] Tiwari, R., Abdelwahab, M.A. and Rabnawaz, M. (2025) Barrier, Thermal, and Mechanical Properties of Polyglycolic Acid/Polyethylene Terephthalate (PET) and Liquid Crystalline Polymer/PET Blend Films. *Polymer*, **335**, Article ID: 128761. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128761>
- [10] Parida, P.K., Alam, M.I., Tomy, A., *et al.* (2025) Polymer Materials Properties and Characterization Study with Focus on Sustainability. In: *Advanced Functional and Composite Materials*, CRC Press, 63-119. <https://doi.org/10.1201/9781003664611-4>
- [11] Zhang, Z., He, F., Wang, B., Zhao, Y., Wei, Z., Zhang, H., *et al.* (2021) Biodegradable PGA/PBAT Blends for 3D Printing: Material Performance and Periodic Minimal Surface Structures. *Polymers*, **13**, Article 3757. <https://doi.org/10.3390/polym13213757>
- [12] Shin, H., Kim, H., Lee, J., Sadeghi, K. and Seo, J. (2025) PBAT/PGA Blend Films for Sustainable Packaging: Effect of PGA on Physicochemical and Morphological Changes during Abiotic Degradation. *Food Packaging and Shelf Life*, **51**, Article ID: 101589. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2025.101589>
- [13] Wang, R., Sun, X., Chen, L. and Liang, W. (2021) Morphological and Mechanical Properties of Biodegradable Poly (Glycolic Acid)/Poly(butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends with *in Situ* Compatibilization. *RSC Advances*, **11**, 1241-1249. <https://doi.org/10.1039/d0ra08813g>
- [14] Dadashi, P., Soltani, E., Elhamnia, M. and Motlagh, G.H. (2025) Decoupling Interfacial Compatibilization and Chain Extension in Polymer Blends Using Rheology: PBAT/EVOH with MDI. *Journal of Polymer Research*, **32**, Article No. 32. <https://doi.org/10.1007/s10965-025-04260-z>