

• 研究论文 •

高耐热 PBS 的制备及其热稳定性能研究

牛瑞雪¹, 罗发亮², 刘义¹, 何本桥^{1*}, 郑柳春^{3*}

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工
国家重点实验室, 银川 750021; 3. 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)由于综合性能优异, 广泛用于食品包装和餐具领域, 但其热稳定性能较差, 在加工和使用过程中易发生热降解使性能劣化。因此, 采用助剂来提高 PBS 的热稳定性能。通过差示扫描量热法、热失重分析、拉伸性能、熔体流动速率、热变形温度评估了不同助剂体系对 PBS 热稳定性能的影响。结果表明: 不同助剂体系的添加均可提升 PBS 的热稳定性, 使得 PBS 初始分解温度提高了 3.2~15.2 °C; 另一方面, 与复配助剂相比较, 单一助剂更显著降低 PBS 的流动性, 熔体流动速率下降了 58.9%, 达到 3.41 g/10min, 使 PBS 的拉伸强度、热变形温度和断裂伸长率分别提高了 15.0%、12.5% 和 48.4%, 达到 39.1 MPa、90.2 °C 和 360%, 改性后的 PBS 同时具有良好的刚性、韧性和耐热性。

关键词: 助剂; 聚丁二酸丁二醇酯; 生物可降解塑料; 热稳定性

Preparation and Thermal Stability of High Heat-resistant Poly(butylene succinate)

NIU Rui-xue¹, LUO Fa-liang², LIU Yi¹, HE Ben-qiao^{1*}, ZHENG Liu-chun^{3*}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. State Key Laboratory of High-Efficiency Coal Utilization and Green Chemical Engineering,
Ningxia University, Yinchuan 750021, China;
3. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Because of the excellent comprehensive properties of bio-based poly(butylene succinate) (PBS), it is widely used in food packaging and tableware. However, due to its poor thermal stability, it tends to thermally degrade during processing and use. Therefore, it is necessary to add auxiliaries to improve the thermal stability of PBS. The effects of different auxiliaries on the thermal stability of PBS were evaluated by differential scanning calorimeter calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile properties, melt flow rate and heat deformation temperature. The results showed that the addition of different auxiliaries could improve the thermal stability of PBS, and the initial decomposition temperature of PBS increased by 3.2 °C to 15.2 °C; On the other hand, compared with the compound auxiliaries, one single additive significantly reduced the melt flow rate of PBS. The melt flow rate decreased to 3.41 g/10 min that decreased by 58.9%, and the tensile strength, heat deformation temperature and elongation at break of PBS increased to 39.1 MPa, 90.2 °C and 360% that represent 15.0%, 12.5% and 48.4% increase. The modified PBS has excellent rigidity, toughness and heat resistance at the same time.

Keywords: Auxiliaries; Poly(butylene succinate); Biodegradable plastics; Thermal stability

收稿: 2022-06-17; 修回: 2022-07-18

基金项目: 异山梨醇基异氰酸酯型聚氨酯的合成及其结构和性能研究 (NSFC52173009)

作者简介: 牛瑞雪 (1996-), 女, 河北省沧州市人, 硕士生。Tel: 15233257097, E-mail: 648737409@qq.com

* 通讯联系人: 何本桥, Tel: 13821781787, E-mail: hebenqiao@tjpu.edu.cn; 郑柳春, Tel: 13910436604,
E-mail: liuchunzheng@tiangong.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.007

传统高分子具有耐热性能和力学性能优异,价格低廉等优点,主要制品为薄膜、管材、板材、泡沫等,应用于生活的方方面面。传统高分子材料以其独特的优点广泛应用于人们的生产和生活,材料的不可降解性导致逐渐暴露出不容忽视的问题:环境污染问题^[1]。然而限塑令的实施也没有很有效地解决这些问题。现行解决塑料发展瓶颈问题的方法之一是研究与发展可降解聚合物,《“十四五”塑料污染治理行动方案》的发布加大了可降解材料的研究力度。

现今,聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种非常热门的生物可降解聚酯材料^[2]。原料丁二酸可从再生资源中提炼而成。再与 1,4-丁二醇经酯化缩聚反应得到线性可降解聚合物,其力学性能与传统塑料聚丙烯(PP)相近,优于聚己内酯(PCL),并且 PBS 耐热性优于聚乳酸(PLA)^[3]。另外,半结晶性的 PBS 可通过注塑、吹膜、纺丝等多种成型方法得到多种类产品^[4,5],PBS 分子式如图 1 所示。

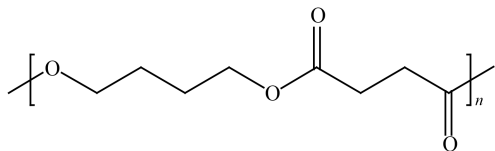


图 1 PBS 的化学结构

Figure 1 Poly(butylene succinate) (PBS)

然而,PBS 分子链由于含有酯键,容易被微生物攻击,易发生降解反应,但是脂肪族聚酯 PBS 存在着一定的缺陷,诸如在加工和使用过程中容易受热、氧、光作用发生热降解。PBS 主要的热降解反应包括 β -H 剪切断链反应和 α -H 剪切断链反应^[6]。 β -H 剪切断链反应是主链的 β -H 处转移重排,重排的氢附着在二酸的羰基氧上,导致 $\text{—O—CH}_2\text{—}$ 键选择性断裂,并形成分子末端带有羧基和双键结构的物质^[7~9]; α -H 剪切断链反应是主链中酯基相邻的亚甲基中的氢发生转移,从而形成氢过氧化物中间体,氢过氧化物中间体极不稳定,会进一步消除羟基自由基形成自由基,自由基分解形成带有醛基结构的低聚物^[10~12]。整个过程不仅改变了 PBS 的化学结构(变为醛、羧酸、烯烃),还会使分子量降低,主要表现为材料变脆、表面开裂、热稳定性能与力学性能均降低,同时发生黄变,使 PBS 在食品包装和餐饮行业受到限制。由此可见,PBS 均聚物极易受环境影响发生降解,如何抑制 PBS 的热降解,对 PBS 的加工、储存和

应用尤为重要。

选用合适的助剂能够抑制或阻止高分子材料的氧化降解,加入后可以提高材料的使用性能和寿命。工业中也常在生产中添加助剂,以达到产品理想的性能。近年来,国内外有很多文献对聚合物的热稳定性进行了报道。焦旗等^[13]将基于受阻酚类助剂、亚磷酸酯类抗氧化剂和内酯型碳自由基捕捉剂的复配体系应用于煤基聚丙烯,来改善其抗热氧老化性能。Terzopoulou^[14]通过在 PEF 聚合阶段中引入稳定剂(Irganox 1098、磷酸和磷酸三苯酯)探究其对 PEF 的性能影响,结果表明稳定剂的加入提高了 PEF 的热稳定性。然而很少有人研究助剂对 PBS 的性能影响。

在本文中,通过设计合成不同助剂体系,采用热失重分析测试、热裂解测试、热变形温度测试等对 PBS 热稳定性进行评价,深入研究了 PBS 在 N_2 气氛下的热降解行为和热稳定性,有助于改进 PBS 的合成以及性能调控,同时为 PBS 的加工应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二酸酐(SAA),工业级,河南能源化工;1,4-丁二醇(BDO),工业级,日本三菱化工有限公司;助剂 A、B、C,实验室自制。

1.2 主要设备及仪器

微型注塑机,SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;万能试验机,UTM-1422,承德市金建检测仪器有限公司;差示扫描量热仪(DSC),DSC200F3,德国耐驰公司;热失重分析仪(TG),STA449F3,德国耐驰公司;热解分析仪(Py-GC/MS),EGA/PY 3030D,6890N/5973N,日本路有限公司/美国安捷伦公司;熔体流动速率仪,HCRZ-400B,北京北方华测科技有限公司;热变形温度测试,WKW-300B,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

酯化阶段:将一定量的助剂、丁二醇和丁二酸酐放入实验室自组装的装置中,升温至 $110\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行酯化反应。表 1 描述了材料的组分比例。

缩聚阶段:待出水率到理论出水量后,将装置升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 后,加入催化剂,在 N_2 氛围中抽真空至 50 Pa ,反应 3 h ,出料切粒,真空干燥,得到 PBS 粒料。

表 1 不同助剂下 PBS 的配方表

Table 1 Formulation of different auxiliaries for bio-based PBS

Code	A/wt%	B/wt%	C/wt%
1 [#]	—	—	—
2 [#]	0.2	—	—
3 [#]	0.2	0.067	—
4 [#]	0.2	—	0.067

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能测试:测试标准为 ISO 527,样条尺寸为 75 mm×4 mm×2 mm,测试速率为 50 mm/min,每种样品测试 5 次。

DSC 分析:称取 5~10 mg 样品放入铝制坩埚中,在 N₂ 氛围下进行测试,先以 20 °C/min 的升温速率将样品从室温升至 180 °C,保持 5 min,然后采用液氮制冷将温度以 100 °C/min 的速率降至-100 °C,保持 5 min 后再以 20 °C/min 的升温速率将温度从-100 °C 升至 180 °C,保持 5 min,最后以 20 °C/min 的升温速率将温度从 180 °C 降至-100 °C。

TG 分析:称取 2~3 mg 样品,在 N₂ 气氛下,以 10 °C/min 的扫描速率升温至 700 °C 得到 TG/DTG 曲线。

Py-GC/MS 分析:预选热解温度为 380 °C,气相色谱炉温度为 50 °C,保持 2 min;随后以 5 °C/min 的升温速率升至 200 °C,在此温度下保持 8 min;然后以 20 °C/min 的升温速率升温至 380 °C,在此温度下保持 5 min。

熔体流动速率常数测定:样品测试温度为 190 °C,压力为 2.16 kg,每种样品测试三次,取平均值。

热变形温度测试:按照 GB/T 1634—2 标准测试,样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,压力为 0.45 MPa,升温速率为 2 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 助剂对 PBS 结晶、熔融性能的影响

为了提高 PBS 的结晶速率和热稳定性能,我们在 PBS 合成过程中加入了助剂。图 2 为不同助剂下 PBS 样品的 DSC 曲线,其热性能参数列于表 2。可以发现,未添加助剂的 PBS 样品的玻璃化转变温度(T_g)、熔融峰温度(T_m)与结晶温度(T_c)分别为-31.0、116.8 和 57.5 °C。加入助剂并未明显改变 PBS 的 T_g 和 T_m ,说明添加少量助剂不影响 PBS 的 T_g 和 T_m 。与此同时,从图 2 还可以看出,所有 PBS 样品均在 50~80 °C 间出现明显的结晶峰,添加助剂均使 PBS 的结晶温度有所提高,其中 3[#] 样品的 T_c 提高了 10.68 °C,这是因为助剂能捕捉过氧自由基,有效阻止 PBS 分子链的断裂,保持了 PBS 分子链的规整性,并形成较完整的结晶结构^[15,16]。由于材料的结晶度通常正比于熔融焓值,我们采用以下公式来计算材料的结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^\theta} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ΔH_m 为材料的熔融焓, ΔH_{cc} 为材料的冷结晶焓, ΔH^θ 为材料完全结晶时的理论熔融焓(PBS 的完全熔融焓为 110.5 J/g)^[17]。

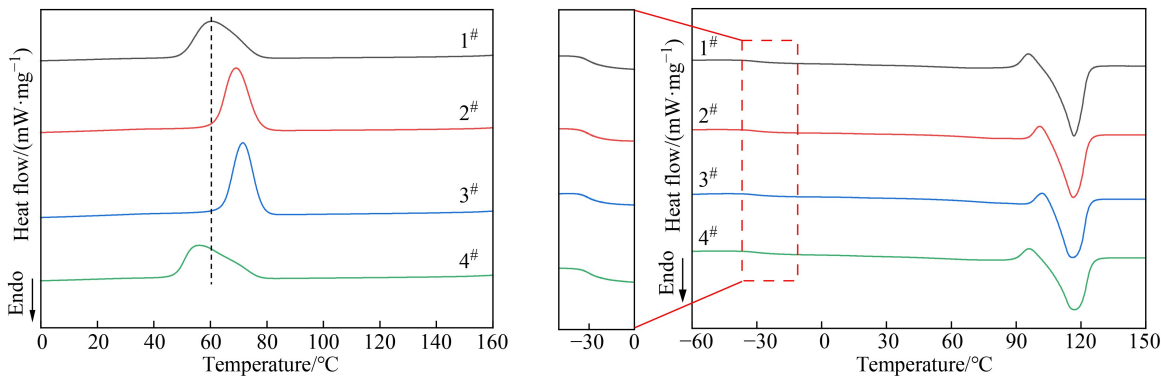


图 2 不同助剂下 PBS 的 DSC 曲线
Figure 2 DSC curves of PBS samples

从计算结果来看,纯 PBS 的结晶度(X_c)为 45.9%,加入助剂的 PBS 材料的结晶度较纯 PBS

具有不同程度的升高,当加入 0.2 wt% 的助剂 A 后,PBS 材料的结晶度升至 52.7%。结晶过程分

为晶核的形成和晶体的增长,助剂 A 可以起到异相成核剂的作用,从而使 PBS 的成核变得容易,成核更快,成核密度大,提高结晶度,并起到细化晶粒的作用。复配助剂 A+B 与 A+C 使 PBS 材料

的结晶度有所下降,可能因为助剂之间复配使用起到负协同作用,从而 3[#] 和 4[#] 样品较差的结晶性能影响 PBS 样品的力学性能^[18]。

表 2 不同助剂下 PBS 的 DSC 参数
Table 2 DSC parameters of PBS samples

Code	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	X_c (%)
1 [#]	-31.0	57.51	116.8	54.35	54.81	4.10	45.9
2 [#]	-30.7	58.76	116.5	56.68	63.65	5.38	52.7
3 [#]	-30.5	68.19	116.5	65.51	60.38	4.76	50.3
4 [#]	-29.6	58.26	117.1	62.72	62.87	6.85	50.7

2.2 助剂对 PBS 热稳定性的影响

本工作的目的是提高 PBS 的热稳定性,因此采用 TG 研究了不同助剂对 PBS 的热稳定性影响。所得的 TG 和 DTG 曲线如图 3 所示,热分解参数,包括分解速率达到最大时的温度(T_p)、起始热分解温度(T_o)和失重 5%、10% 和 20% 时对应的温度($T_{d,5\%}$ 、 $T_{d,10\%}$ 和 $T_{d,20\%}$),列于表 3 中。从图 2 可见,几个 PBS 样品的 TG 曲线与 DTG 曲线没有明显差别,且从室温到 700 °C 范围内的 DTG 曲线只出现一个热降解峰。

$T_{d,5\%}$,可以发现,随着助剂 B 和 C 的加入,PBS 样品的 $T_{d,5\%}$ 较纯 PBS 有所增加,然而对于 2[#] 样品有所降低,其中 3[#] 样品的 $T_{d,5\%}$ 降低幅度大于 4[#] 样品。

表 3 不同助剂下 PBS 的热降解参数

Table 3 Thermal degradation parameters of PBS samples

Code	N ₂				
	T_p (°C)	T_o (°C)	$T_{d,5\%}$ (°C)	$T_{d,10\%}$ (°C)	$T_{d,20\%}$ (°C)
1 [#]	381.4	349.5	319.0	335.2	351.4
2 [#]	392.7	352.9	334.2	341.7	357.3
3 [#]	380.5	348.3	322.2	336.3	351.9
4 [#]	383.2	351.0	325.4	339.5	355.1

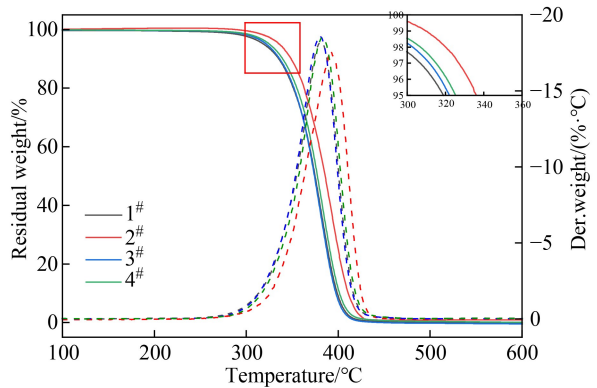


图 3 不同助剂下 PBS 的 TG 和 DTG 曲线
Figure 3 TG and DTG curves of PBS samples

此外,由表 3 可以看出,在 N₂ 氛围下,添加助剂前后 PBS 的起始热分解温度和最大分解温度无明显变化,在 $T_o=350$ °C 左右下开始分解, T_p 在 382 °C 左右,但是相比于未加助剂的 PBS 的 $T_{d,5\%}$ 319.0 °C 相比,添加助剂的 PBS 的 $T_{d,5\%}$ 增加至 322~334 °C,其中 2[#] 样品的提升幅度最大,4[#] 样品其次,3[#] 样品的提升幅度最小, $T_{d,5\%}$ 由小到大的顺序为:1[#] < 3[#] < 4[#] < 2[#]。对比四种样品的

为了分析热稳定性提高的原因,对样品进行了高温 Py-GC/MS 测试。图 4 所示为纯 PBS 与添加不同助剂的四组样品在 380 °C 下裂解产物的 GC 谱图,其主要特征气相产物列于表 4 中。由图和表可知,PBS 四种样品的裂解产物中均出现了

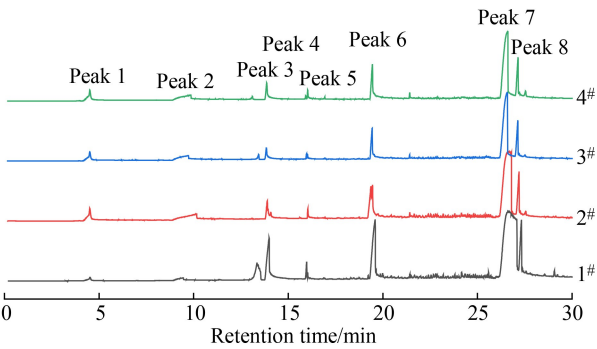
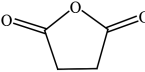
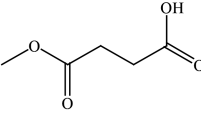
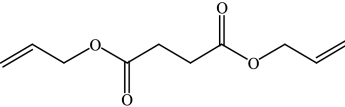
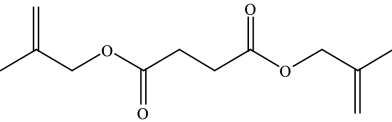
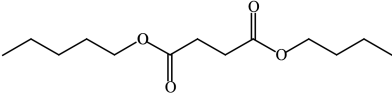
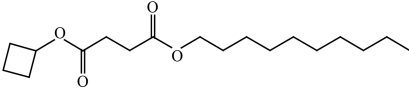
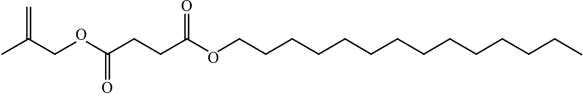


图 4 不同助剂下 PBS 的 GC 谱图
Figure 4 Total ion gas chromatograms of PBS samples

表 4 不同助剂下 PBS 的特征气相产物
Table 4 Main pyrolysis products of PBS samples

Retention time/min		Chemical structure	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Peak 1	4.513		✓	✓	✓	✓
Peak 2	9.525		✓	✓	✓	✓
Peak 3	13.200		✓		✓	✓
Peak 4	14.005		✓	✓	✓	✓
Peak 5	16.026		✓	✓	✓	✓
Peak 6	19.452		✓	✓	✓	✓
Peak 7	26.904		✓	✓	✓	✓
Peak 8	27.230		✓	✓	✓	✓

四氢呋喃(THF)、丁二酸酐、端羧基低聚物和含二烯结构的物质,在 25 min 保留时间后,检出的裂解产物为较大和较复杂的化合物,如较长的直链碎片,根据 PBS 的特征气相产物,可以判断 PBS 在 380 ℃下主要发生 β-H 断裂反应,这表明助剂的加入不会影响 PBS 热降解途径,机理如图 5 所示(苯酚代替文中助剂)。值得注意的是,2[#]、3[#]和 4[#]样品的裂解产物强度小于未加助剂的 1[#] PBS,特别是 2[#]样品的没有检出端羧基低聚物热解产物(Peak 3)。这就表明 2[#]助剂通过抑制端羧基的形成,从而提高热稳定性能。结合四种样品的 TG 结果(图 3),可以得出结论,2[#]样品的热稳定性是最优的。

2.3 助剂对 PBS 力学性能的影响

图 6 反映了不同助剂体系对 PBS 的拉伸性能的影响,拉伸性能参数列于表 5。从图 6 和表 5 可以看出,随着助剂的加入,PBS 的拉伸强度和断裂伸长率均呈现增加的趋势,而其杨氏模量的增加不显著。2[#]样品获得最佳的拉伸性能,拉伸强度

(39.1 MPa)与未加助剂的 2[#] PBS (34.0 MPa)相比提高了 15.0%;弹性模量从 483.0 MPa 增加至 509.8 MPa,提高了 5.5%;断裂伸长率从 242.6%增加至 360.0%,提高了 48.4%,表现出明显的韧性断裂。前面的 DSC、TG 的数据表明,少量的助剂 A 可以有效阻止避免加工过程中 PBS 分子链的断裂和降解,并提升了 PBS 的结晶度。这是因为分子量越高(就是分子链的长度越长),结晶度越高,聚合物的拉伸性能越高。结晶度越高,断裂伸长率越低^[19]。因此,2[#] PBS 拉伸强度最高。与 3[#]和 4[#]相比,2[#]的断裂伸长率较低,这主要是其结晶度较高导致的。

2.4 助剂对 PBS 流变性能的影响

熔体流动速率(MFR),已成为表征聚合物流变性能的一种方法,也可以作为聚合物粘度和加工性能的一种指标。随着熔体流动速率的提高,拉伸强度、撕裂强度、耐应力开裂性、耐热性、耐候性、冲击强度和收缩率/翘曲都下降。图 7 为不同助剂对 PBS 熔体流动速率的影响。从图中可知,

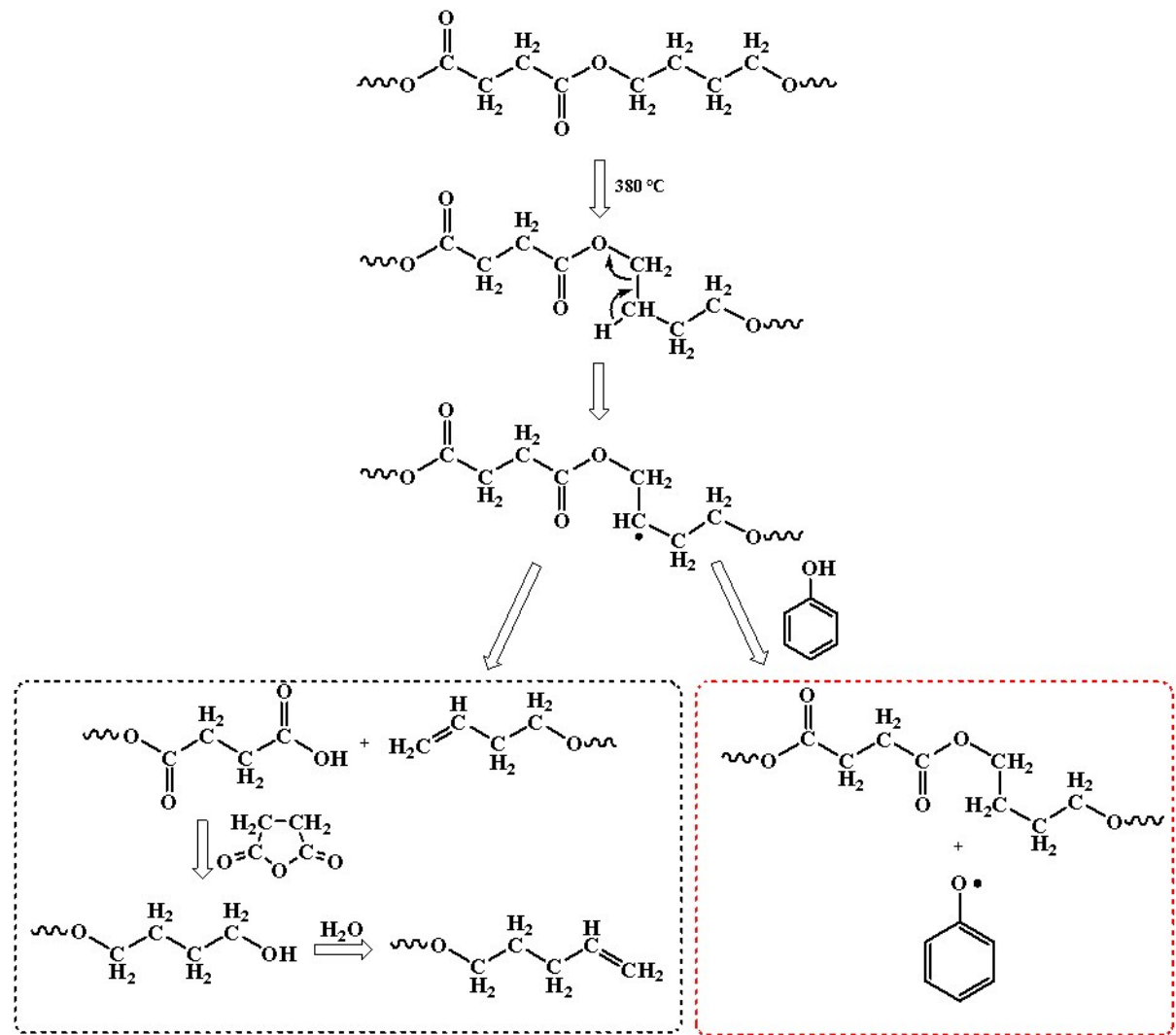


图 5 高温下 PBS 的 β -H 反应
Figure 5 β -H reaction of PBS samples

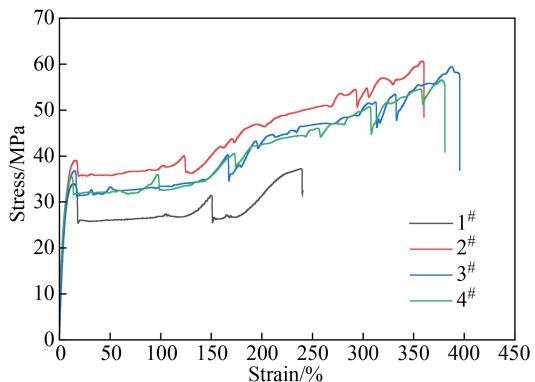


图 6 不同助剂下 PBS 的应力应变曲线
Figure 6 Mechanical stress-strain plot of PBS samples

助剂加入后 PBS 的熔体流动速率均下降了,熔体粘度得到了有效提高。2[#] 样品的 MFR 下降了 58.9%,3[#] 样品的 MFR 下降了 26.4%,4[#] 样品的 MFR 下降了 35.3%。这是因为助剂的存在抑制

表 5 不同助剂下 PBS 的拉伸性能参数			
Table 5 Tensile characteristic data of PBS samples			
Code	Tensile strength/MPa	Modulus/MPa	Elongation at break/%
1 [#]	34.0±1.9	483.0±18.1	242.6±8.4
2 [#]	39.1±0.5	509.8±13.8	360.0±6.1
3 [#]	36.8±1.2	453.6±11.5	392.8±4.3
4 [#]	35.4±0.4	412.7±15.2	382.6±7.6

了 PBS 分子链的断链反应和分子链的降解,从而降低了 PBS 的熔体流动速率^[20]。结果表明 2[#] 样品 PBS 具有优异的热稳定性,其在测试过程熔体流动速率降解程度较低。

2.5 助剂对 PBS 热变形温度的影响

降解塑料很大的一个用途是用于一次性餐具等,这就需要其能耐受较高的温度。未改性 PBS

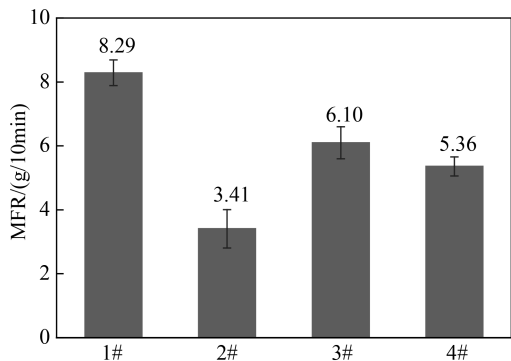


图 7 不同助剂下 PBS 的熔体流动速率结果

Figure 7 Melt flow rate (MFR) results of PBS samples

的热变形温度为 80.9℃,耐热温度不高。因此为了拓展 PBS 的应用领域,提升 PBS 的耐热性是非常有必要的。图 8 分析了不同助剂对 PBS 的热变形温度的影响。由图 8 可知,PBS 的热变形温度随着助剂的加入而增加。未加助剂的 PBS 的热变形温度为 80.9℃,复配助剂使得 PBS 的热变形温度增加了 5~6℃,而 2# 样品的热变形温度增加了近 10℃。这一现象归因于助剂的加入提高了 PBS 结晶度,所以改性后 PBS 的热变形温度显著增加^[21]。

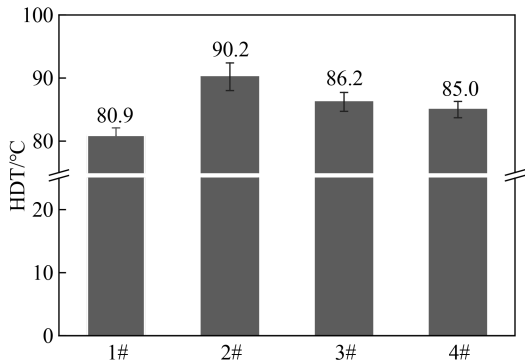


图 8 不同助剂下 PBS 的热变形温度

Figure 8 Heat distortion temperature results of PBS samples

3 结论

(1)助剂可显著提高 PBS 的结晶温度和结晶度,结晶温度增幅最高为 18.57%,达到 68.19℃,结晶度从 45.9%增加至 52.7%;助剂可有效提升 PBS 的拉伸强度、断裂伸长率和热变形温度,使其具有良好的刚韧兼顾性和耐热性,PBS 的拉伸强度、断裂伸长率和热变形温度分别提高了 15.0%、48.4% 和 12.5%,达到 39.1 MPa、360% 和 90.02℃。

(2)助剂可有效提高 PBS 的热稳定性能,PBS 初始分解温度从 319.0℃提升至 334.2℃,助剂能够淬灭降解过程中的自由基,进而阻碍了 PBS 分子链的断裂,提升 PBS 的熔体粘度,加入助剂后 PBS 的熔体流动速率从 8.29 g/10min 降至 3.41 g/10min。

(3)对 PBS 性能综合评估可知,助剂 A 单独使用效果较好;助剂 A 分别与助剂 B 和助剂 C 复配使用,显示出负协同效应,PBS 耐热性能一般。

参考文献:

- [1] 魏家瑞. 热塑性聚酯及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 翁云宣, 付焱. 生物分解塑料与生物基塑料. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2020, 117-125.
- [3] Lee, S. H., Wang, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos. Part A*, **2006**, 37(1):80-91.
- [4] Ray Smith. 生物降解聚合物及其在工农业中的应用. 戈进杰, 王国伟译. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [5] 孙桂香, 罗勇, 陆平晔. 生物降解 PBS 聚酯的改性研究进展. *高分子通报*, **2011**, (2), 102-107.
- [6] Rizzarelli, P.; Carroccio, S. Thermo-oxidative processes in biodegradable poly(butylene succinate). *Polym. Degrad. Stabil*, **2009**, 94(10), 1825-1838.
- [7] Wachsen, O.; Reichert, K. H.; Krüger, R. P.; Much, H.; Schulz, G. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-L-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS. *Polym. Degrad. Stabil*, **1997**, 55(2), 225-231.
- [8] Kim, D. J.; Kim, W. S.; Lee, D. H.; Min, K. E.; Park, L. S.; Kang, I. K.; Jeon, I. R.; Seo, K. H. Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81(5), 1115-1124.
- [9] Montaudo, G.; Puglisi, C. Thermal degradation mechanisms in condensation polymers. *Developments in Polymer Degradation—7*. Dordrecht: Springer Netherlands, **1987**, 35-80.
- [10] Rahman, M.; Brazel, C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(12), 1223-1248.

- [11] Carroccio, S. ; Rizzarelli, P. ; Scaltro, G. ; Puglisi, C. Comparative investigation of photo- and thermal-oxidation processes in poly(butylene tere-phthalate). *Polymer*, **2008**, 49(16), 3371-3381.
- [12] Botelho, G. ; Queirós, A. ; Gijssman, P. Thermooxidative studies of poly(ether-esters) 1. Copolymer of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene oxide). *Polym. Degrad. Stabil.*, **2000**, 67(1), 13-20.
- [13] 焦旗, 李瑞龙, 陈凑喜, 张守玉, 宋程鹏, 陈同海, 姜如愿, 郑鹏程. 基于三元复合抗氧剂体系煤基 PP 的使用寿命预测研究. *中国塑料*, **2022**, 36(1), 15-24.
- [14] Terzopoulou, Z. ; Wahbi, M. ; Kasmi, N. ; Papa-georgiou, G. Z. ; Bikiaris, D. N. Effect of additives on the thermal and thermo-oxidative stability of poly(ethylene furanoate) biobased polyester. *Thermochimica Acta*, **2020**, 686, 178549.
- [15] 张杰. 亚磷酸酯类抗氧剂的合成及应用. 青岛: 山东科技大学, **2017**.
- [16] 谭玉林, 王翠翠, 李明鹏, 王戈, 程海涛. 抗氧剂 1010 对 3D 打印用聚乳酸氧化降解性能的影响. *中国塑料*, **2021**, 35(1), 84-90.
- [17] Bogdanic, G. Group contribution methods for estimating the properties of polymer systems. *Hemijeska Ind.*, **2006**, 60(11-12), 287-305.
- [18] 郝晓丽. 七种抗氧化剂单一抗氧化活性及其协同作用的研究. 青岛: 青岛大学, **2002**.
- [19] Jiang, S. Y. ; Liu, Y. F. ; Zou, X. Y. ; He, M. ; Zhang, K. ; Xu, G. M. ; Qin, S. H. Synthesis and application of new macromolecular hindered phenol antioxidants of polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(40), 51184.
- [20] 宁宁. 聚乳酸的耐热改性研究. 青岛: 青岛科技大学, **2012**.
- [21] Yu, T. ; Li, Y. ; Ren, J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**, 19, s651-s655.