

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.008

无机材料对PLA/PBAT复合材料力学性能和耐热性的影响

康力山¹, 杨明君¹, 尚发明², 陈佳¹, 李洪涛¹, 张烨铭¹, 田李¹

(1. 西南石油大学新能源与材料学院, 高分子材料理论与应用研究室, 成都 610500; 2. 森冕新材料科技有限公司, 成都 610305)

摘要: 为提升聚乳酸(PLA)/聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)复合材料的力学性能与耐热性, 以环氧大豆油(ESO)为增容剂, 同时复配纳米蒙脱土(MMT)与微米级滑石粉(talc)构建双填料体系, 采用熔融共混法制备PLA/PBAT/ESO/MMT/talc复合材料。结合力学性能测试、差示扫描量热法(DSC)、热重(TG)分析及维卡软化温度(VST)测试, 系统探究增容剂及双填料对复合材料力学性能、结晶行为、热稳定性及耐热性能的影响机制。结果表明: ESO可以改善PLA与PBAT的界面相容性, 通过促进PLA与PBAT的界面黏结, 显著提升复合材料的韧性, PLA/PBAT/ESO复合材料断裂伸长率及缺口冲击强度分别达到90.28%和19.04 kJ/m², 较纯PLA提升显著; 纳米MMT与微米talc通过多尺度协同作用进一步优化性能, 质量分数6%的MMT与3份talc复配时, PLA/PBAT/ESO/MMT/talc复合材料断裂伸长率增至209.34%, 缺口冲击强度达53.97 kJ/m², 韧性提升源于双填料对基体剪切屈服的诱导及裂纹扩展路径的协同调控; 同时, 双填料通过异相成核效应协同促进PLA结晶, PLA/PBAT/ESO/MMT/talc复合材料中PLA结晶度达26.42%, 为材料耐热性提升奠定结构基础; VST测试显示, MMT与talc复配改性使PLA/PBAT/ESO/MMT/talc复合材料VST升至117.9 °C, 表明无机填料的协同作用有效增强了体系的耐热性能。

关键词: 聚乳酸; 聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯; 高韧性; 结晶性能; 耐热性能; 复合材料

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0057-09

Effects of inorganic materials on mechanical properties and heat resistance of PLA/PBAT composites

KANG Lishan¹, YANG Mingjun¹, SHANG Faming², CHEN Jia¹, LI Hongtao¹, ZHANG Yeming¹, TIAN Li¹

(1. Institute of Polymer Materials Theory and Application, School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Senyan New Materials Technology Co., Ltd., Chengdu 610305, China)

Abstract : To enhance the mechanical properties and heat resistance of polylactic acid (PLA)/polybutylene adipate (PBAT) composites, using epoxy soybean oil (ESO) as a compatibilizer, and simultaneously compounding nano-montmorillonite (MMT) and micron-sized talc to construct a double-filler systems, the PLA/PBAT/ESO/MMT/talc composites were prepared via melt blending. Combined with mechanical properties test, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric (TG) analysis and Vicat softening temperature (VST) test, the influence mechanism of compatibilizers and double fillers on mechanical properties, crystallization behavior, thermal stability and heat resistance of composites was systematically investigated. The results indicate that ESO significantly enhances the toughness of the composites by improving interfacial bonding between PLA and PBAT, and the elongation at break and notched impact strength of the PLA/PBAT/ESO composite materials reached 90.28% and 19.04 kJ/m² respectively, which were significantly improved compared with pure PLA. The synergistic effect of nano-MMT and micron-talc further optimizes the properties the PLA/PBAT composites. With MMT with a mass fraction of 6% and 3 phr talc, the elongation at break increases to 209.34% and the notched impact strength reaches 53.97 kJ/m². The improvement of toughness stems from the coordinated regulation of the induction of shear yield of the matrix by the double fillers and the crack propagation path. DSC analysis confirms that the dual fillers promote PLA crystallization through heterogeneous nucleation, achieving a crystallinity of 26.42%

通信作者: 杨明君, 博士, 研究员, 研究方向为高分子及其复合材料工程

收稿日期: 2025-08-25

引用格式: 康力山, 杨明君, 尚发明, 等. 无机材料对PLA/PBAT复合材料力学性能和耐热性的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 57-65.

KANG Lishan, YANG Mingjun, SHANG Faming, et al. Effects of inorganic materials on mechanical properties and heat resistance of PLA/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 57-65.

under this formulation, which provides a structural basis for improved heat resistance. The VST test results reveal that the VST of the composite modified with MMT and talc reaches 117.9 °C, indicating that the synergistic interaction between the inorganic fillers significantly improves the thermal deformation resistance of the material system.

Keywords : polylactic acid ; poly(butylene adipate terephthalate) ; high toughness ; crystallization behavior ; heat resistance performance ; composite

在废塑料污染的影响下,人类面临着巨大的环境挑战,传统塑料制品的随意废弃使生命和非生命系统受到了严重的威胁并且对环境造成了极大的负荷。据估计,每年排到海洋、湖泊、河流中的塑料垃圾为900万至2 300万t^[1-2]。传统塑料废弃物的降解周期由几十年到几百年不等,即使在微生物和土壤的作用下也很难缩短,随着废弃量的增加,塑料废弃物在环境中逐渐积累,会对生态系统造成严重破坏^[3-4]。聚乳酸(PLA)是由玉米淀粉、红薯等发酵生成的乳酸通过聚合反应合成,具有良好的生物相容性、可降解性和力学性能^[5]。PLA的热加工性能优异,可以通过多种加工技术进行加工如吹膜成型、注射成型、热成型和纤维纺丝等^[6]。Nagarajan等^[7]总结了一系列增韧改性PLA的研究方法,其中与高弹性热塑性材料熔融共混是最简单高效的措施,但共混物之间常常表现出不相容性。

反应相容技术可有效改善不相容共混体系,是一种能有效增强PLA与其他高韧聚合物相容性的技术。增容剂一般呈大分子链结构,通常由嵌段或接枝聚合物组成^[8-9],这些共聚物可与共混物组分互溶,而共混物在熔融共混过程中会产生活性基团。Ding等^[10]通过溶液聚合合成了PLA-聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)-PLA三嵌段共聚物,其对PLA/PBAT复合材料表现出优异的增容效果,三嵌段共聚物改善了两相之间的界面相互作用,复合材料力学性能得到显著提升。此外,更多的研究表明环氧基团对PLA共聚物增容有非常好的效果,PLA共混物在熔融共混过程会产生活性基团,与增容剂中的环氧基团发生开环反应^[11],使共混物形成了长链和支链,共混物分子量增大,共聚物相容性得到改善。

在PLA的改性研究中,无机填料占据了重要地位。无机填料不仅能改善基体性能,还能有效降低复合材料的成本^[12]。单一填料对PLA的改性效果十分有限且大多针对单一性能,但复合材料往往需要兼顾多方面的性能。为实现PLA复合材料多种性能协同增强,多填料改性的相关研究被提出来。

Gao等^[13]使用玻璃纤维(GF)和二氧化硅(SiO₂)两种填料与PLA/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)基体进行复合。复合材料不仅表现出了良好的力学性能,同时GF的引入有效改善了PLA/PBS基复合材料的热性能,显示出了潜在的工业应用前景。更多研究工作表明,多种填料构建出“杂化填料”体系,往往表现出1+1>2的效果,但这并不是绝对的,填料的种类、颗粒尺寸甚至是形状都会对基体产生影响。蒙脱土(MMT)具有层状结构,分散在共聚物基体中后,与共聚物发生插层反应,对复合材料的热性能、力学性能和阻隔性能都有影响^[14]。MMT填充在PLA基体中后会增加熔体黏度,导致加工困难,MMT与环氧化石墨烯协同与PLA/聚己内酯(PCL)基体复合后,复合材料的流变性能得到了改善,且对热阻和水蒸气阻隔性有所提高^[15]。多填料改性的策略,其优势远不止简单的效果叠加,但若想要得到理想的效果,还需要探究填料的种类、形貌、尺寸和配比,达到填料间的协同效应。

PLA的耐热性差,热变形温度低,这极大限制了PLA的应用领域^[16]。PLA的耐热性取决于其结晶度水平和结晶行为,结晶度低的PLA其无定型区域较大,在玻璃化转变温度(T_g)下分子链迁移率很高,因此表现出很低的耐热性;当使用成核剂等外部助剂促进PLA结晶时,其结晶部分的比例升高,阻碍了分子链的移动,从而增强了耐热性^[17]。滑石粉(talc)具有显著的成核效果,PLA的冷结晶温度随着talc含量的增加而升高,改善了PLA的结晶及熔融行为^[18]。

基于以上研究,使用环氧大豆油(ESO)作为增容剂改性PLA/PBAT基体,同时根据talc和MMT对PLA基体不同的改性原理,使用两种不同颗粒尺寸的无机填料——talc(微米级)和MMT(纳米级),采用熔融共混法与PLA/PBAT/ESO体系进行复合,研究两种填料协同作用对PLA基复合材料性能的改性效果。旨在实现复合材料多种性能的协同增强与平衡,为PLA/PBAT复合材料的性能改性提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:FY801,莱涤新材料(宁波)有限公司;
PBAT:TH801T,莱涤新材料(宁波)有限公司;
talc:109,微米级,莱涤新材料(宁波)有限公司;
ESO:分析纯,环氧含量 $\geq 6\%$,上海麦克林生物科技股份有限公司;
硅烷改性 MMT:1318-93-01,东莞市弘富塑胶有限公司。

1.2 主要设备与仪器

同向双螺杆挤出机:TSSJ-25/36,成都科强高分子工程公司;

注塑机:FT-90,浙江申达机械制造有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:XNR-400A,北京中航时代仪器设备有限公司;

计算机控制电子万能试验机:WDW-20KN,北京中航时代仪器设备有限公司;

简支梁摆锤冲击试验机:ZBC-1151-1,深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC823e,瑞士梅特勒-托利多公司;

热重(TG)分析仪:TGA/SDTA85/e,瑞士梅特勒-托利多公司;

热变形维卡温度测定仪:XRW-300UA,北京中航时代仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance,德国 Bruker scientific 公司;

台式扫描电子显微镜(SEM):Phenmo pro X,荷兰 Thermo scientific 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5,美国 Thermo scientific 公司。

1.3 复合材料样品的制备

1.3.1 PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料的制备

以 ESO 为增容剂,采用熔融共混法将 MMT 按一定质量分数添加到 PLA/PBAT 基体中,挤出造粒。主机转速为 100 r/min,加工温度为 170~180 °C。将造粒后的料进行烘干,加入注塑机中注射成型,注塑温度为:喷嘴 175 °C,一二三段依次为 185, 180, 150 °C。注塑压力为 50 MPa,保温保压时间为 10 s。PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料样品配方见表 1,基体代号 PLB 代表 PLA/PBAT/ESO 共混体系,改性样品在其基础上添加后缀标记功能组分。

表 1 PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料配方(质量分数)

Tab. 1 Formulation of PLA/PBAT/ESO/MMT composites(mass fraction)

Samples	PLA	PBAT	ESO	MMT	%
PLB	65	30	5	0	
PLB-M2	63	30	5	2	
PLB-M4	61	30	5	4	
PLB-M6	59	30	5	6	
PLB-M8	57	30	5	8	

1.3.2 PLA/PBAT/ESO/MMT/talc 复合材料的制备

在 PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料样品中,加入质量分数 6% 的 MMT 时,PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料性能最佳。因此选取 PLB-M6 复合材料的配方,加入 1~5 份(phr) talc 进行熔融共混,制备 PLA/PBAT/ESO/MMT/talc 复合材料,其中加入 1, 2, 3, 4, 5 phr talc 的 PLA/PBAT/ESO/MMT/talc 复合材料样品分别命名为 PLB-M6T1, PLB-M6T2, PLB-M6T3, PLB-M6T4, PLB-M6T5。材料制备过程和参数设置与 PLA/PBAT/ESO/MMT 复合材料相同。

1.4 测试与表征

1.4.1 XRD 测试

通过 XRD 检测样品晶体结构变化,测试条件如下:波长为 0.154 06 nm,步长设定为 0.03,扫描范围为 1°~15°,扫描速度为 0.5°/min,电压为 40 kV,电流为 40 mA,将样品压实在样品台上,与样品台齐平。层间距由布拉格方程计算得出,见式(1)。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中: d 为蒙脱土层间距,单位 nm; θ 为特征晶面的衍射角度,单位°; n 为衍射级数; λ 为 X 射线波长,单位 nm。

1.4.2 MFR 测试

MFR 测试参照 GB/T 3682.1-2018,熔融温度设置为 190 °C,砝码质量为 2.16 kg。加入料后等待 4 min 后放砝码,30 s 切一次料,每组测试 5 次。

1.4.3 FTIR 表征

应用 FTIR 的溴化钾压片法对 PLA/PBAT/ESO/MMT/talc 复合材料和 ESO 进行分析,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.4.4 DSC 测试

采用 DSC 评估复合材料的结晶及熔融行为。称量 3~5 mg 样品放入坩埚中,以空坩埚为对照,保护气体为氮气,测试条件为 25~200 °C,升温速率 10 °C/min,200 °C 下保温 5 min,以消除热历史。保

温结束后降温至 25 °C,再以 10 °C/min 升温至 200 °C。采用降温过程和第二次升温过程的数据,计算复合材料的结晶度(X_c),见式(2)^[19]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c 为 PLA 的结晶度,单位%; ΔH_m 为复合材料的熔融焓,单位 J/g; ΔH_m^0 为 PLA 标准熔融焓值,取值 93 J/g; W 为 PLA 的质量分数,单位%。

1.4.5 SEM 测试

对拉伸或冲击试验后的样条断裂面进行喷金处理,通过导电胶固定在观察台上,观察复合材料断面微观形貌。

1.4.6 TG 分析

通过 TG 分析评估复合材料的热稳定性,称取 5~10 mg 样品放入坩埚中,温度范围为 30~600 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气氛围。测试复合材料的热分解曲线和热失重导数曲线,得到热降解起始温度(T_{onset})、热降解速率最大温度(T_{max})及最终热降解温度(T_{end})。

1.4.7 力学性能测试

拉伸性能参考 GB/T 1040.2-2022 测试,拉伸样条为哑铃状样条,截面尺寸 4 mm×10 mm,标距 75 mm,测试环境条件为室内室温,拉伸速率为 20 mm/min。冲击性能按照 GB/T 1043.1-2008 测试,利用冲击试验机测定样品的简支梁缺口冲击强度。测试前,用缺口制样机在试样上制出 V 型缺口(缺口深度为 1.0 mm±0.05 mm)。材料的冲击韧性用缺口单位面积所消耗的能量来表征。

1.4.8 维卡软化温度(VST)测试

参考 GB/T 1633-2000 测定复合材料的 VST,测试条件:温度范围 25~150 °C,升温速率为 120 °C/h,砝码 10 N,传热介质为硅油。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示。图中 2θ 在 9.2°左右为脱水干燥后的 MMT(001)晶面衍射峰位置,根据布拉格方程,MMT 的层间距约为 0.96 nm。talc 加入到体系中后会影响到 XRD 的扫描结果,导致 PLB-M6T3 在 9.2°左右的衍射峰峰强远低于 PLB-M6。同时,复合材料的 2θ 在 5°~7°也出现了一个微弱的衍射峰,该处为 MMT(001)晶面偏移后的衍射峰位置,此处 MMT 的层间距增大到了 1.2~1.5 nm。这说明共聚物分子链插入到了 MMT 的片层结

构中。

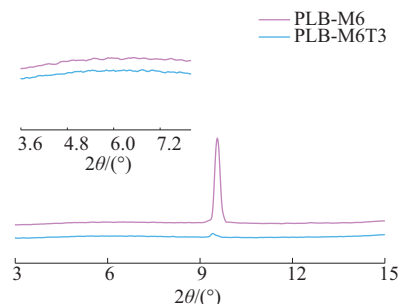


图1 复合材料 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of composites

2.2 MFR 分析

MFR 是衡量热塑性材料在熔融状态下流动性的关键指标。图 2a 为纳米 MMT 改性 PLA/PBAT/ESO 复合材料的 MFR,加入 MMT 后,复合材料的 MFR 骤降后趋于平稳。由于纳米 MMT 比表面积大,与 PLA/PBAT 分子链间的物理缠绕和界面吸附作用较强;同时,共聚物分子链可插入 MMT 的“片层网络”,阻碍分子链的滑移,导致 MFR 骤降。MMT 含量对两种效果的影响较小,使得复合材料

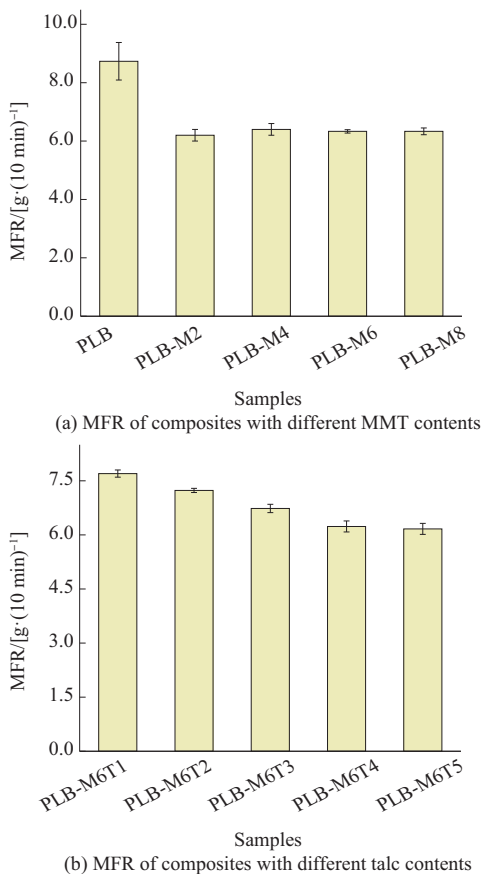


图2 不同无机填料含量的复合材料的 MFR

Fig. 2 MFR of composites with different contents of inorganic fillers

的MFR变化不再显著,逐渐趋于平稳。图2b为 talc 和 MMT 双填料体系的 MFR,无机填料在基体中会阻碍分子链运动,随着 talc 含量的增加,为基体提供了许多成核位点,PLA 的结晶度升高,无定形区域减少,分子链的迁移受阻,MFR 下降。

2.3 FTIR 分析

图3为 ESO 和 PLA/PBAT 复合材料的 FTIR 谱图。PLA 和 PBAT 中的 C=O 官能团拉伸振动吸收峰在 1739 cm^{-1} 左右。 1184.3 cm^{-1} 处的特征吸收峰是 PLA 和 PBAT 中的 O=C—O 结构。 844.2 cm^{-1} 位置是 ESO 特有的环氧官能团特征吸收峰。PBAT 的苯环结构特征吸收峰在 1268.5 cm^{-1} 和 730.1 cm^{-1} 处。 2924.8 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2$ 特征吸收峰。PLA 和 PBAT 的 $-\text{CH}_2$ 官能团剪式振动特征峰在 1450.6 cm^{-1} 处。与 ESO 的 FTIR 谱图相比,PLB-M6T3 样品和 PLB 样品的 FTIR 谱图中未观察到 844.2 cm^{-1} 处的环氧官能团特征峰,这表明 ESO 中的环氧官能团与 PLA 和 PBAT 发生了开环反应,形成了支链聚合物。PBAT 的丁二醇单元含有端甲基($-\text{CH}_3$),其弯曲振动峰在 $1370\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ 处,PLA 的甲基峰位于 1385 cm^{-1} 附近,当两者相容性差时会出现双峰分离现象,观察复合材料的 FTIR 谱图,发现 PLB-M6T3 和 PLB 样品在 1372.4 cm^{-1} 处有相同的特征峰,且没有双峰现象,表明引入 ESO 后改善了 PLA/PBAT 的相容性。

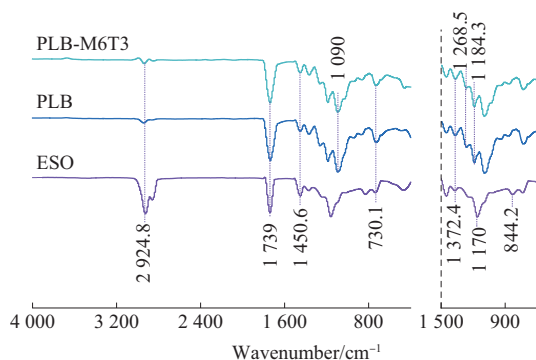


图3 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of composites

2.4 结晶度分析

复合材料的 DSC 曲线如图4所示,具体数据见表2。 T_g 一定程度上反映了复合材料的耐热性能,无机填料的加入提高了复合材料的 T_g ,这是因为填料分散在共聚物基体中,阻碍了分子链的运动,复合材料界面效应增强导致 T_g 提高。熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)与 PLA 的结晶行为有关,图中复合材

料的结晶峰和熔融峰都向右偏移,表明 T_m 和 T_c 都有所提升,这是因为 talc 对 PLA 的结晶行为具有调控作用,talc 表面的活性位点可为 PLA 提供异相成核中心,促进 PLA 大分子链的规整排列和有序堆砌,使得结晶度提高。

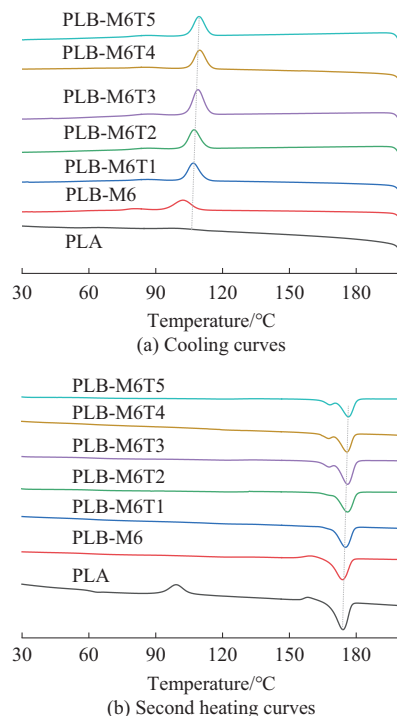


图4 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of the composites

表2 复合材料的 DSC 相关参数

Tab. 2 DSC related parameters of PLA composite materials

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	59.69	174.07	99.25	3.29	1.05	3.54
PLB-M6	62.33	173.78	101.89	12.85	6.67	23.42
PLB-M6T1	61.23	175.26	106.70	10.6	8.47	19.65
PLB-M6T2	61.34	176.11	107.06	10.88	9.39	20.52
PLB-M6T3	60.57	176.23	108.93	13.76	12.15	26.42
PLB-M6T4	61.05	175.92	109.75	9.66	8.80	18.89
PLB-M6T5	60.93	176.54	109.42	10.16	9.08	20.22

Notes: T_g is glass transition temperature; T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; X_c is relative crystallinity; ΔH_m is melting enthalpy; ΔH_c is enthalpy of crystallization.

研究表明,PLB-M6 样品中,PLA 的结晶度达到了 23.42%,说明 MMT 的纳米结构也能为 PLA 提供成核位点。talc 和 MMT (PLB-M6T3)协同作用时,PLA 的结晶度进一步提高,达到了 26.42%,这一实验结果表明,talc 和 MMT 在复合材料中的异相成核作用起到了协同效应,共同促进 PLA 的成核,PLA 的结晶度得以提高。更高含量的 talc 加入后,

分散不均匀导致团聚,PLA的结晶度有所下降,热稳定性和力学性能都受到了影响。

复合材料二次升温曲线中,随着 talc 含量的增加,熔融过程中出现了双峰特征峰(图4b)。这是由于无机填料影响了PLA的结晶行为,在快速升温过程中,低结晶度区域的PLA结构不稳定,达到其熔点时会发生初始熔融现象,随着填料含量的增加,不仅提高了PLA的结晶度,还形成了物理网络,使复合材料的耐热性能得到提升,产生了第二个熔融特征峰。

2.5 复合材料断面形貌分析

复合材料断面形貌如图5所示。图5a和图5b为低MMT含量样品的断面形貌,图中MMT在基体中分散较为均匀,嵌入到PLA/PBAT共聚物基体中,

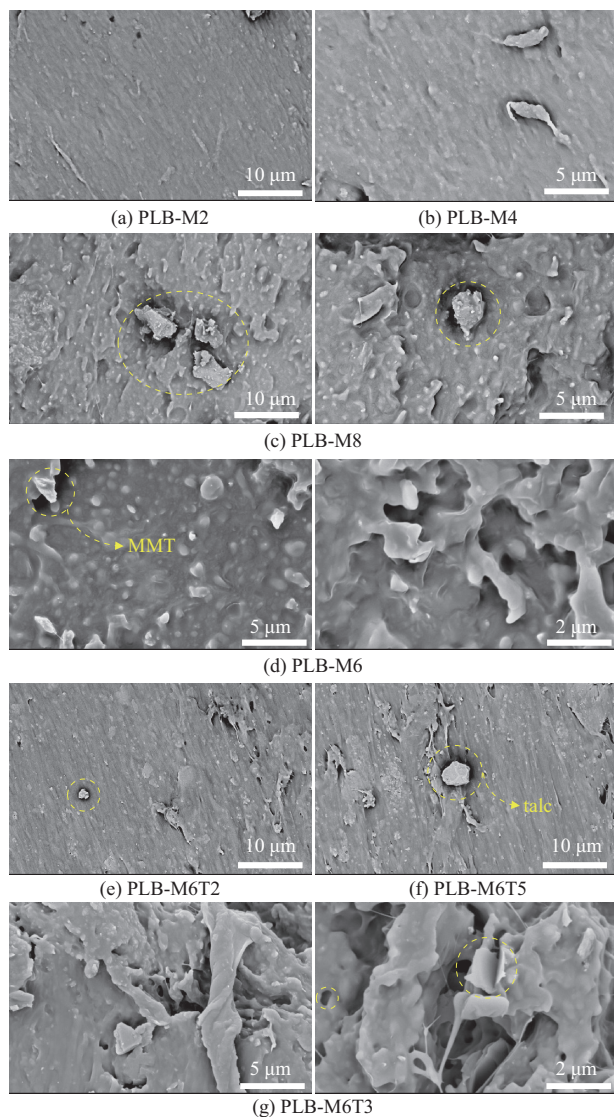


图5 复合材料断面形貌图

Fig. 5 Cross-sectional morphology diagram of composites

呈现出典型的“海-岛”结构,表明MMT与共聚物基体相容性较好。图5c为高含量MMT组分样品断面形貌,可以明显观察到团聚的MMT颗粒,团聚部分会导致应力集中,使复合材料力学性能下降。图5d为最佳MMT含量(PLB-M6)样品断面形貌,能观察到MMT的层状结构,共聚物分子链插层到纳米片层后,外力作用下MMT周围会产生银纹和剪切带,能够诱发基体塑性变形,吸收能量,可提高复合材料抵抗变形的能力。图5e至图5g为双填料体系的断面形貌图。低 talc 含量时,观察到局部有小颗粒团聚,这会导致复合材料力学性能下降。高 talc 含量时,复合材料中出现了大颗粒团聚,如图5f所示,会严重降低复合材料的性能。如图5g所示,PLB-M6T3样品中 talc 分散均匀,且产生了孔洞和无机填料脱黏的部分,这说明在外力作用时,无机填料会脱离基体,这一过程会耗散能量,使复合材料的韧性提高。

2.6 复合材料热稳定性分析

复合材料的界面相容性对其热稳定性有一定影响,复合材料的TG分析如图6所示。 T_{onset} , T_{max} 及 T_{end} 见表3。无机填料加入后复合材料的 T_{onset} 和 T_{max}

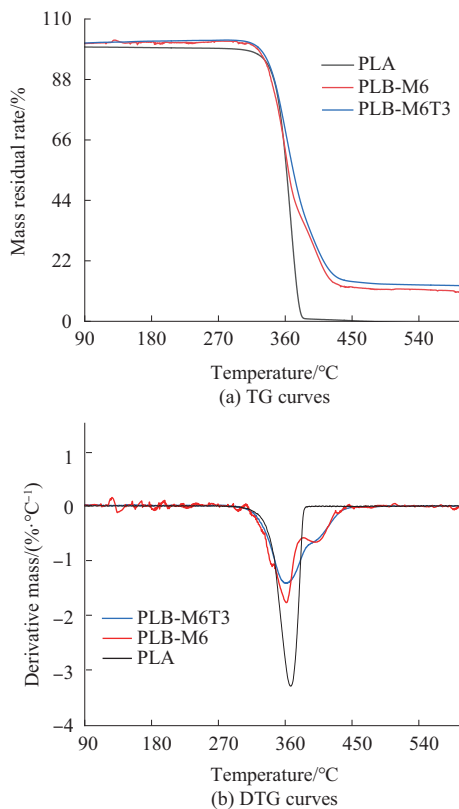


图6 复合材料的TG分析

Fig. 6 TG analysis of composites

度较纯PLA有明显提升,双填料作用下复合材料 T_{onset} 提升了 8.17°C , T_{max} 提升了 11.44°C ,这是因为PLB6-T3组分中的无机颗粒在共混聚合物中均匀分散,为PLA提供了成核位点,其结晶度提高,热稳定性得到提升。复合材料的 T_{end} 较纯PLA显著提升,最高达到了 429.16°C ,这是因为聚合物分子链分散在MMT的片层结构中,起到了一定的隔热效果,使其 T_{end} 远高于纯PLA。

表3 复合材料的热稳定性相关参数

Tab. 3 Parameters related to thermal stability of composites

Samples	T_{onset}	T_{max}	T_{end}
PLA	313.33	363.17	383.83
PLB-M6	319.67	367.25	427.50
PLB-M6T3	321.50	374.61	429.16

Notes: T_{onset} is initial thermal degradation temperature; T_{max} is maximum thermal degradation rate temperature; T_{end} is final thermal degradation temperature.

图6b的复合材料DTG曲线中,加入MMT的组分出现了两个热失重峰,这是因为PLA/PBAT与MMT界面结合较弱的分子链在低温下率先分解,而插层在MMT片层中的聚合物分子链因为空间位阻需要更高的热降解温度。

2.7 复合材料力学性能分析

图7、图8分别为复合材料的拉伸性能和缺口冲击强度。纯PLA硬度高但脆性大,拉伸强度在 $50\sim 70\text{ MPa}$,断裂伸长率不足10%。图7a和8a中加入ESO后,复合材料的断裂伸长率达到了90.28%,缺口冲击强度达到了 19.04 kJ/m^2 ,与纯PLA相比分别提高了943.69%和77.45%。这是因为ESO中的环氧基团与PLA/PBAT末端的羟基和羧基发生开环反应,形成了长链和支链聚合物,分子链延伸,分子量增大,PLA/PBAT的相容性得到了改善,复合材料的韧性提高。MMT加入后进一步提高了复合材料的韧性,PLB-M6复合材料的断裂伸长率达到了152.37%,冲击强度达到了 72.44 kJ/m^2 。纳米级MMT比表面积大,与PLA/PBAT/ESO基体的接触面积大,在ESO的增容作用下使MMT与基体形成了较强的界面作用,受到外力作用时引发银纹机制,能够吸收能量;同时,MMT的片层可诱导基体发生剪切屈服,能够分散冲击能,避免应力集中,因此缺口冲击强度高。当MMT质量分数高于6%后,纳米颗粒在聚合物基体中分散性不好,会产生团聚现象导致应力集中,复合材料的力学性能下降。

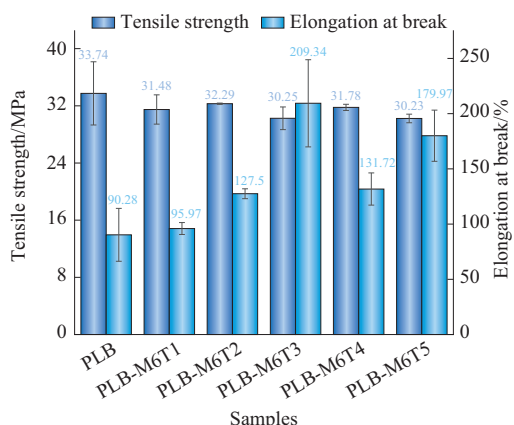
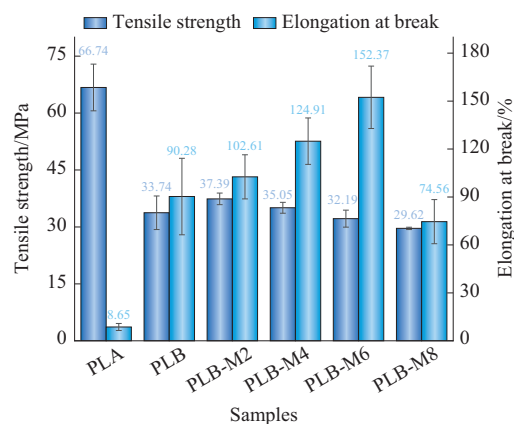
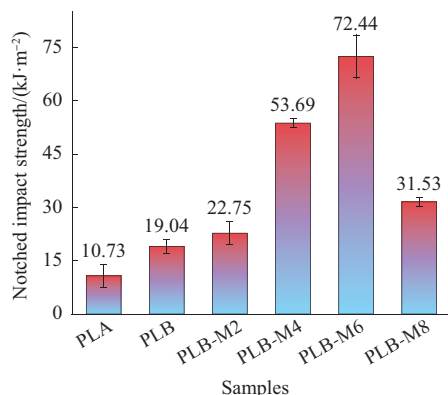


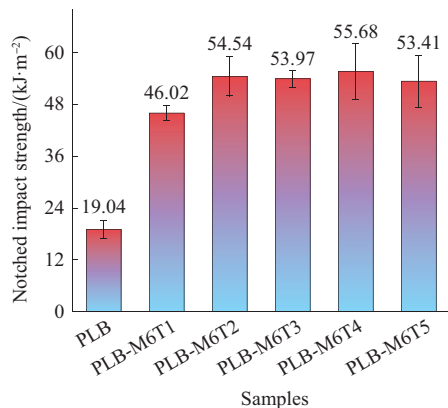
图7 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of composites

talc作为一种刚性填料,常作为异相成核剂添加到PLA复合材料中。许多研究表明,talc加入到PLA/PBAT基体中会造成复合材料拉伸性能和冲击性能的下降^[20-21]。图7b和图8b分别为双填料复合材料的拉伸性能和缺口冲击强度。图7b中,talc与MMT复配后,复合材料的拉伸强度略微下降,断裂伸长率较PLB-M6呈先减小后增大的趋势。低含量(PLB-M6T1和PLB-M6T2)时,因分散不均发生局部团聚,团聚体周围易发生局部过度结晶(talc成核效率高,团聚体表面成核位点密集),导致拉伸强度降低。不均匀的结晶区还会导致应力集中,使低含量talc的组分断裂伸长率低于PLB-M6样品。当添加3 phr talc时,复合材料的断裂伸长率达到了209.34%,较PLB-M6样品提高了37.39%。因为PLB-M6T3组分两种填料分散更均匀,而无机填料与PLA/PBAT基体模量差异大,在拉伸过程中,粒子-基体界面处会产生应力集中,导致界面脱黏,形成孔洞,这些孔洞可以通过释放局部应力,避免裂纹过早扩展,诱发周围基体发生剪切屈服,形成塑



(a) PLA/PBAT/ESO/MMT composites



(b) PLA/PBAT/ESO/MMT/talc composites

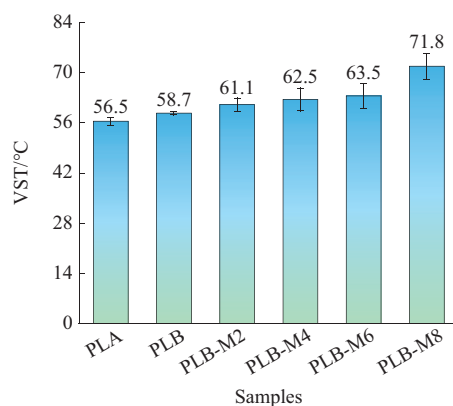
图8 复合材料缺口冲击强度

Fig. 8 Notched impact strength of composites

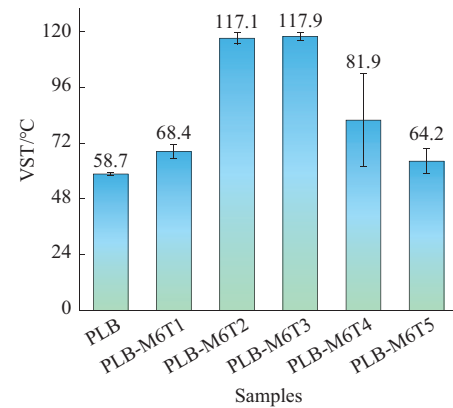
性变形区(银纹化或剪切带),多种机制协同作用下使复合材料的韧性显著提升。图8b中,加入talc后,双填料各组分样品的缺口冲击强度较PLB-M6样品明显下降。talc为微米级刚性填料,颗粒尺寸远大于MMT,其比表面积小,与基体的界面作用远弱于MMT与基体的作用,受到冲击时易于基体发生界面剥离,形成微小孔洞,且微米级talc会阻碍基体的剪切屈服,导致talc周围出现应力集中现象,造成双填料体系缺口冲击强度有所下降。

2.8 VST分析

图9为复合材料的VST。图9a中未加入MMT的样品的VST与纯PLA接近,为58.7℃。随着MMT含量的增加,复合材料的VST逐渐上升,PLB-M8样品的VST达到了71.8℃,相比纯PLA提升了15.3℃,这归因于MMT的异相成核作用,提高了PLA的结晶度。结晶度高的区域分子链排列规整有序,受热时,分子链的运动受到限制,复合材料耐热性能得到提升。DSC和TG结果证实,双填料通过异相成核效应协同促进PLA结晶;同时,两种不同尺度的填料构成了物理隔热层,使复合材料VST



(a) PLA/PBAT/ESO/MMT composites



(b) PLA/PBAT/ESO/MMT/talc composites

图9 复合材料的VST

Fig. 9 VST of composites

提升显著。talc与MMT最佳复配样品(PLB-M6T3)的VST达到了117.9℃,比未加入talc时提高了54.4℃。

3 结论

为探究多尺度填料协同改性对PLA/PBAT复合材料的性能的影响,采用熔融共混法制备了PLA/PBAT/ESO/MMT/talc复合材料,通过力学性能测试、FTIR测试、TG测试和VST测试等对复合材料的各项性能进行了研究,得出结论如下。

(1)ESO的引入成功对PLA/PBAT两相进行了增容,ESO中的环氧基团与PLA,PBAT分子链末端的基团发生开环反应,形成了支链聚合物,显著提升复合材料韧性,其断裂伸长率及缺口冲击强度分别达到90.28%和19.04 kJ/m²。

(2)不同尺度填料的微观增韧机制具有协同作用,进一步提升了复合材料的力学性能,最佳复配比(PLB-M6T3)下,复合材料的断裂伸长率达到了209.34%,缺口冲击强度达到了53.97 kJ/m²。

(3)DSC,TG和VST测试结果表明,MMT和talc对PLA都有成核作用,且具有协同效应,最佳复配

比(PLB-M6T3)下PLA的结晶度达到了26.42%,复合材料的VST达到了117.9 °C,PLA/PBAT复合材料的耐热性能得到改善。

参考文献

- [1] 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(6510):1 515–1 518.
- [2] WU Z Y, SHI W, VALENCIAK T G, et al. Biodegradation of conventional plastics: Candidate organisms and potential mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 885. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163908.
- [3] CHAMAS A, MOON H, ZHENG J J, et al. Degradation rates of plastics in the environment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(9):3 494–3 511.
- [4] PASCOE O S. Are bioplastics the solution to the plastic pollution problem? [J]. *PLoS Biology*, 2023, 21(3). DOI: 10.1371/journal.pbio.3002045.
- [5] 袁丽, 陈杰, 张家燕. 生物可降解材料产业发展现状分析[J]. *广东化工*, 2024, 51(20):70–73.
- YUAN Li, CHEN Jie, ZHANG Jiayan. Analysis of the current development status of the biodegradable materials industry[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(20):70–73.
- [6] SHEKHAR N, MONDAL A. Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): An overview[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(13):11 421–11 457.
- [7] NAGARAJAN V, MOHANTY A K, MISRA M. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6):2 899–2 916.
- [8] YANG Y, ZHANG L S, XIONG Z, et al. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(11):1 355–1 368.
- [9] GONÇALVES F M, CRUZ S M A, COELHO J F J, et al. The impact of the addition of compatibilizers on poly (lactic acid)(PLA) properties after extrusion process[J]. *Polymers*, 2020, 12(11). DOI: 10.3390/polym12112688.
- [10] DING Y, LU B, WANG P L, et al. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147:41–48.
- [11] LI L, WANG H Y, JIANG T J, et al. Effect of epoxy chain extenders on molecular structure and properties of polylactic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(36). DOI:10.1002/app.54379.
- [12] 吴建. 无机填料改性PBAT/PLA薄膜的制备及性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2023.
- WU Jian. Preparation and properties of PBAT/PLA films modified by inorganic fillers[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2023.
- [13] GAO J C, WU Y D, LI J, et al. Toughening and heat-resistant modification of degradable PLA/PBS-based composites by using glass fiber/silicon dioxide hybrid fillers[J]. *Polymers*, 2022, 14(16). DOI:10.3390/polym14163237.
- [14] HE H Z, LIU B D, XUE B, et al. Study on structure and properties of biodegradable PLA/PBAT/organic-modified MMT nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022, 35(4):503–520.
- [15] BOUAKAZ B S, HABIB A, GROHENS Y, et al. Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 139:81–91.
- [16] ANDRZEJEWSKI J, DAS S, LIPIK V, et al. The development of poly(lactic acid)(PLA)-based blends and modification strategies: Methods of improving key properties towards technical applications—Review[J]. *Materials*, 2024, 17(18). DOI: 10.3390/ma17184556.
- [17] LI C Y, GONG W G, DENG Z P, et al. Fully biodegradable long-chain branched polylactic acid with high crystallization performance and heat resistance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(30):10 945–10 954.
- [18] XIA Y B, QIAN S P, LU W, et al. A strategy to prepare high-robust and ultra-tough polylactic acid/polycaprolactone/talc composites with thermo-resistance[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(12):8 750–8 765.
- [19] REN Q, WU M H, WANG L, et al. Light and strong poly (lactic acid)/cellulose nanofiber nanocomposite foams with enhanced rheological and crystallization property[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 190. DOI:10.1016/j.supflu.2022.105758.
- [20] 徐冬梅, 柳峰, 张东东, 等. PLA/PBAT/ADR/TALC共混材料的制备及其性能研究[J/OL]. *化工新型材料*, 2025:1-10 [2025-10-10]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.01.007>.
- XU Dongmei, LIU Feng, ZHANG Dongdong, et al. Preparation and performance study of PLA/PBAT/ADR/TALC blended materials[J/OL]. *New Chemical Materials*, 2025: 1-10 [2025-10-10]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.01.007>.
- [21] 胡晨曦, 王宇韬, 吕明福, 等. 滑石粉改性PBAT/PLA复合材料的制备及性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(7):44–48.
- HU Chenxi, WANG Yutao, LYU Mingfu, et al. Preparation and properties of talcum modified PBAT/PLA composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(7):44–48.