

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.005

硅灰石填充 PLA/PBAT 复合材料制备及性能

涂鸿轶¹, 张云飞^{1,2}, 黄安平², 陈振斌¹, 徐人威²

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 以 Joncryl ADR 4380 为扩链剂, 采用熔融共混法制备了聚乳酸 (PLA)/ 聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT)/ 硅灰石复合材料。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了结构, 采用场发射电子扫描显微镜 (FESEM)、差示扫描量热 (DSC) 仪等研究复合材料的形貌特征及热性能。FTIR 结果表明, 硅灰石与 PLA/PBAT 共混物之间没有发生明显的化学键合, 其在 PLA/PBAT 共混物中是一种物理分散。FESEM 照片显示, 硅灰石在 PLA/PBAT/ 硅灰石复合材料中形成了取向排列, 并且随着硅灰石含量的增加, 硅灰石与 PLA/PBAT 相之间的界面粘附力减弱; DSC 分析显示, 硅灰石的加入促进了 PLA 的结晶, 使得其熔融温度向高温方向移动。添加少量硅灰石可以提高复合材料的力学性能, 当添加 1 份硅灰石时, 复合材料的拉伸强度从 41.08 MPa 增至 44.89 MPa, 缺口冲击强度从 67.89 kJ/m² 增至 70.32 kJ/m²。

关键词: 扩链剂; 聚乳酸; 聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯; 硅灰石; 复合材料

中图分类号: TQ323.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0024-08

Preparation and Properties of Wollastonite Filled PLA/PBAT Composites

Tu Hongyi¹, Zhang Yunfei^{1,2}, Huang Anping², Chen Zhenbin¹, Xu Renwei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Lanzhou Chemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract : Joncryl ADR 4380 was used as chain extender, poly(lactic acid) (PLA) / poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) / wollastonite composites were prepared by melt blending method. The structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the morphology and thermal properties of composites were studied by using field emission scanning electron microscope (FESEM) and differential scanning calorimeter (DSC). The results of FTIR show that no significant chemical bonding occurs between the wollastonite and the PLA / PBAT blend, which is a physical dispersion in the PLA / PBAT / wollastonite composites. FESEM photomicrographs show that wollastonite forms an alignment arrangement in the PLA / PBAT composites. As the content of wollastonite increases, the interface adhesion between the wollastonite and PLA / PBAT phase weakens, DSC analysis shows that the addition of wollastonite promotes the crystallization of PLA, causing its melting temperature to move to a high direction. The mechanical properties of the composites can be improved by adding a small amount of wollastonite, the tensile strength of the composite increases from 41.08 MPa to 44.89 MPa, and the notched impact strength increases from 67.89 kJ/m² to 70.32 kJ/m².

Keywords : chain extender ; poly(lactic acid) ; poly(butyleneadipate-co-terephthalate) ; wollastonite ; composite

聚乳酸 (PLA) 是一种线型脂肪族聚酯, 由可再生的生物质如土豆、玉米生产制得, 可 100% 完全降解, 降解产物只有水和二氧化碳^[1-2], 且透明度高, 强度好, 易加工, 具有替代传统石油基热塑性塑料的巨大潜力, 已成为近年来研究最广泛的热塑性生物高

分子材料之一。然而, PLA 的脆性高、降解慢、热稳定性差和生产成本高, 上述缺点限制了其推广应用。对 PLA 进行改性是改善 PLA 的缺点、提高 PLA 的综合性能并拓展其应用的重要方式, 而将 PLA 与其它聚合物共混是改善 PLA 综合性能最常用的方法,

通讯作者: 陈振斌, 教授, 博导, 主要从事界面设计和功能化改性研究 E-mail : zhenbinchen@163.com

收稿日期: 2020-06-21

引用格式: 涂鸿轶, 张云飞, 黄安平, 等. 硅灰石填充 PLA/PBAT 复合材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9) : 24-31.

Tu Hongyi, Zhang Yunfei, Huang Anping, et al. Preparation and Pite filled PLA / PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9) : 24-31.

尤其利用柔性聚合物共混增韧 PLA 的研究最为广泛^[3]。其中常用于增韧 PLA 的柔性聚合物有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)^[4]、聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT)^[5]、聚己内酯 (PCL)^[6]、聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT)^[7] 以及聚丁二酸-己二酸丁二酯 (PBSA)^[8] 等。

PBAT 是己二酸丁二酯 (BA) 和对苯二甲酸丁二醇酯 (BT) 的共聚物,其特征作为作为一种理想的无规共聚物,脂族与芳族单元物质的量之比大约为 1:1^[9]。PBAT 具有较好柔性、热塑性和可生物降解性,并具有高断裂伸长率和高冲击强度,因此常被用于 PLA 的增韧剂。据报道^[10-11],将芳族聚酯引入脂族聚酯的主链中可改善力学性能和熔体强度。但由于 PBAT 和 PLA 的相容性较差,难以在分子水平上混合,且相界面粘合性差,使 PLA 和 PBAT 极易出现相分离,从而限制了其对 PLA 冲击韧性的改善。

为了改善 PBAT 和 PLA 的相容性,研究人员先后引入了大量的扩链剂和增容剂^[12-13],结果表明,扩链剂和增容剂的加入,确实可有效改善 PLA 与 PBAT 的相容性。然而引入扩链剂和增容剂后,所得到的 PLA/PBAT 复共混物的模量低于纯 PLA 的模量,这又限制了该类材料的应用范围。

因此,使 PLA/PBAT 共混物获得良好的刚-韧平衡,是该类材料研究和发展亟待解决的问题。通过引入无机填料作为第三组分,可使复合材料在保持韧性的同时达到增加刚性的目的^[14],同时还可以降低复合材料的生产成本,因此近年来受到广泛关注。硅灰石是一种具有纤维状结构的钙的硅酸盐类矿物,其分子式为 $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$,由于其无毒,耐化学腐蚀、热稳定性及尺寸稳定良好,同时还具有低吸水性、低吸油性等特性,因此被广泛应用于高分子材料的填充改性,以提升高分子材料的力学性能^[15-17]。目前,尚未发现有关硅灰石添加对 PLA/PBAT 复合材料结构与性能影响的研究报道。

笔者首先研究了不同的扩链剂含量对 PLA/PBAT 共混物结构和力学性能的影响,确定了最佳的扩链剂添加量。在此基础上,研究了不同添加量的硅灰石对 PLA/PBAT 复合材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: Ingeo 2003D,注塑级,密度 1.25 g/cm^3 ,熔融温度 $150 \sim 165^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度 $55 \sim 65^\circ\text{C}$,

美国 Nature Works 公司;

PBAT: Ecoflex FBX C1200,注塑级,密度 $1.25 \sim 1.27 \text{ g/cm}^3$,熔融温度 $115 \sim 120^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度 $-30 \sim -25^\circ\text{C}$,德国 BASF 公司;

扩链剂: Joncryl ADR 4380,德国 BASF 公司;

硅灰石: GY4000,江西广源化工有限责任公司。

1.2 主要仪器和设备

高速混合机: GRH100 型,阜新红旗塑料机械厂;

双螺杆挤出机: ZSE-34 型,德国 Leistritz 公司;

注塑机: UN-100 型,柳州市欧科塑胶机械成套设备有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC214Ployma 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Nexus 670 型,美国 Thermo Nicolet 公司;

万能材料试验机: INSTRON-5566 型,美国 Instron 公司;

场发射扫描电镜 (FESEM): ULTRA Plus 型,德国蔡司公司;

旋转流变仪: AR-G2 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) PLA/PBAT 共混物试样的制备。

将 PLA 和 PBAT 置于 70°C 的真空烘箱中干燥 24 h 后,按 60:40 的比例混合,并向其中加入不同比例的扩链剂,在 170°C 左右进行熔融共混挤出,制备添加扩链剂的 PLA/PBAT 共混物,挤出工艺参数列于表 1,然后采用注塑机制备标准试样,注塑工艺参数列于表 2。

表 1 挤出各区及机头温度

1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	7 区	8 区	机头
150	160	170	175	175	175	170	160	150

表 2 注塑工艺参数

螺杆各区温度/ $^\circ\text{C}$				注塑压	注塑速	保压压	保压时
喷嘴	1 区	2 区	3 区	力/MPa	率/%	力/MPa	间/s
170	175	175	175	7.5	30	5.0	30

(2) PLA/PBAT/硅灰石复合材料试样的制备。

将 PLA, PBAT 和硅灰石置于 70°C 的真空烘箱中干燥 24 h 后,根据 PLA/PBAT 共混物试样的分析结果,选取最优配比,向其中加入不同比例的硅灰石,制备 PLA/PBAT/硅灰石复合材料试样。

1.4 性能测试与结构表征

(1) FTIR 测试。

将待测样品研磨成粉末,采用溴化钾压片法制样,扫描波长范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) SEM 测试。

将试样置于液氮中淬断,然后再进行断面喷金处理,扫描电压 5.0 kV,放大 20 000 倍。

(3) DSC 测试。

称取约 6 mg 样品,在氮气氛围保护下,以 10℃/min 升温速率从 -50℃ 升温至 190℃,并恒温 5 min 以消除材料的热历史,再以 10℃/min 的降温速率冷却至 30℃,然后再以 10℃/min 的升温速率加热至 190℃,恒温 5 min 并记录二次熔融曲线。按照式 (1) 计算 PLA 的结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega \Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: X_c ——PLA 的结晶度;

ΔH_m ——PLA 的熔融热焓;

ΔH_{cc} ——PLA 的冷结晶焓;

ΔH_m^0 ——PLA 完全结晶时的标准熔融热焓,为 93.7 J/g^[18];

ω ——复合材料中 PLA 的质量分数。

(4) 力学性能测试。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min,每个样品重复测试 5 次,取测试平均值为最终结果。

缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试,铣削 V 型缺口深度为 2 mm,角度为 45°,摆锤能量为 4.0 J。

(5) 流变性能测试。

采用平板夹具模式对圆片状试样进行流变性能测试,圆片状试样尺寸为直径 25 mm,厚度 2 mm,升温至 180℃,使样品处于熔融状态,保温 3 min 消除热历史,并在氮气氛围保护下完成测试。将应变定为 1.25% 进行频率扫描,动态角频率扫描范围为 0.01 ~ 100 rad/s。

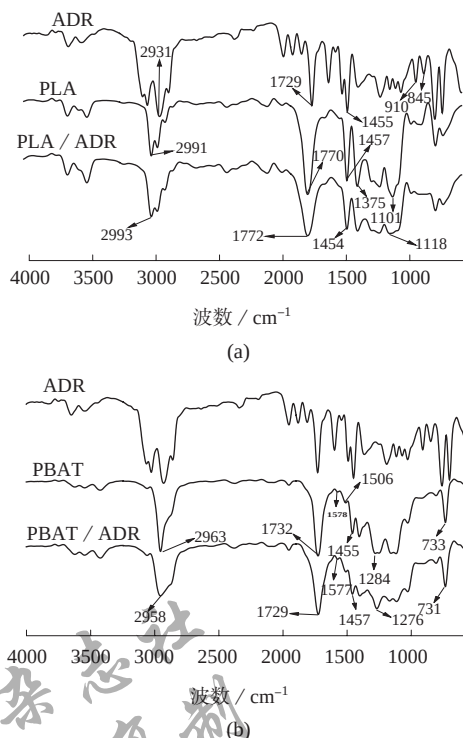
2 结果与讨论

2.1 扩链剂含量对 PLA/PBAT 共混物性能的影响

(1) FTIR 分析。

PLA/ADR 和 PBAT/ADR 共混物的 FTIR 谱图如图 1 所示。

扩链剂 Joncryl ADR 4380 是甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物,可通过环氧基团连接 PLA 和 PBAT 分子的羟基或羧基,与 PLA 和 PBAT 均可反应形成支化和/或交联结构,包括支化 PLA、支化 PBAT 和 PLA/PBAT 接枝交联的网络等。由图 1 可以看出,PLA/ADR 和 PBAT/ADR 体系



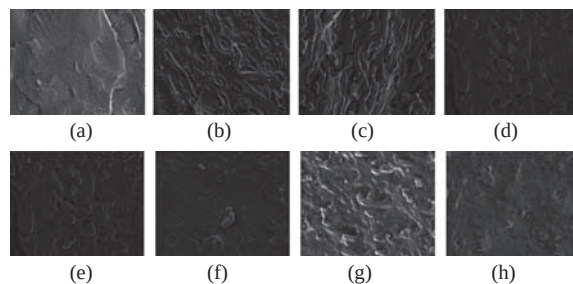
a—PLA/ADR 共混物; b—PBAT/ADR 共混物

图 1 PLA/ADR 与 PBAT/ADR 共混物的 FTIR 谱图

在 910, 845 cm⁻¹ 处都未出现环氧基团的特征峰,表明环氧基团与 PLA 或 PBAT 分子上的羟基或羧基发生开环反应,且反应较为完全。在 1700 ~ 1730 cm⁻¹ 处尖锐的吸收峰值是典型的酯 C=O 的伸缩振动峰,1506, 1577, 1455 cm⁻¹ 处为苯环骨架的伸缩振动峰,2931 ~ 2993 cm⁻¹ 处为 C—H 伸缩振动峰,而 733, 731 cm⁻¹ 则为 C—H 的面外弯曲振动峰。

(2) FESEM 分析。

纯 PLA 及加入不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的 FESEM 照片如图 2 所示。从图 2a 可以看出,纯 PLA 的断面平整光滑;当在 PLA 基体中引入 PBAT 后,PLA/PBAT 共混物的断面形貌如图

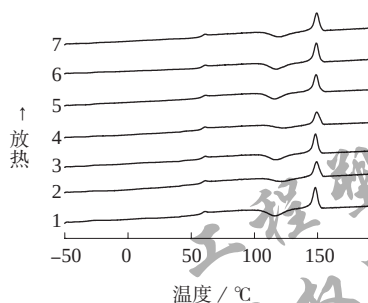


a—纯 PLA; b~h—PLA/PBAT 共混物; 扩链剂用量: b—0 份; c—0.6 份; d—1.2 份; e—1.8 份; f—2.4 份; g—3.0 份; h—3.6 份
图 2 纯 PLA 及加入不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物断面的 FESEM 照片

2b 所示,其断面存在明显的两相界面, PBAT 以颗粒形式分散在 PLA 基体中,其中颗粒尺寸在 $1.2 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 之间,呈不规则分布,证实了 PLA 相与 PBAT 相间的相容性差, PLA 与 PBAT 热力学不相容。随着扩链剂的加入,两相界面逐渐模糊;当扩链剂添加量为 2.4 份和 3.0 份时,两相界面完全消失(图 2f 和图 2g), PLA 基体中观察不到明显的 PBAT 分散颗粒,只有一些尺寸在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的浅坑零散地分布在断面上,说明 PBAT 与 PLA 之间具有非常优良的相容性。继续增加扩链剂用量,共混物的相结构不会被破坏,依然具有较好的相容性,如图 2f 所示。

(3) DSC 分析。

图 3 给出了不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的二次熔融 DSC 曲线,相应的 DSC 数据列于表 3。



扩链剂含量: 1—0 份; 2—0.6 份; 3—1.2 份; 4—1.8 份;
5—2.4 份; 6—3.0 份; 7—3.6 份

图 3 不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的二次熔融 DSC 曲线

表 3 不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的二次升温 DSC 数据

扩链剂 含量/份	$T_{g,2}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{g,1}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{cc}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_m/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/$ %
0	-29.3	60.9	116.1	149.4	8.712	14.61	10.87
0.6	-26.8	61.0	116.5	149.3	6.872	12.52	10.11
1.2	-26.7	61.2	117.0	149.3	9.753	14.8	9.19
1.8	-26.2	61.5	117.9	149.1	9.862	14.68	8.67
2.4	-24.5	61.6	120.7	148.9	10.52	14.63	7.53
3.0	-22.6	61.5	121.8	148.3	6.536	10.05	6.28
3.6	-22.5	61.6	122.0	148.2	11.91	14.16	4.00

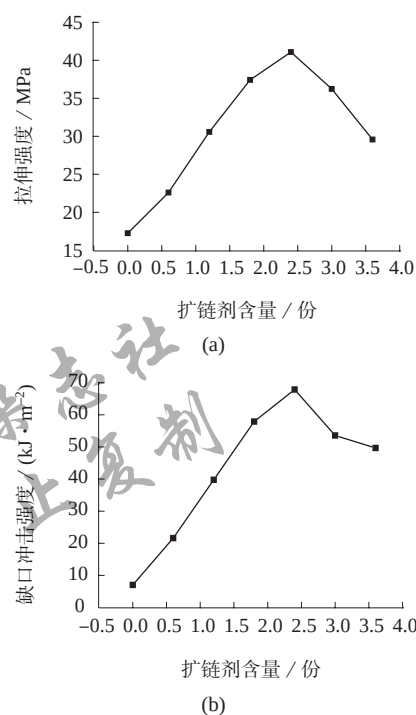
注: $T_{g,1}$, $T_{g,2}$ 分别表示 PLA 和 PBAT 的玻璃化转变温度 (T_g), T_{cc} 表示冷结晶温度, T_m 表示熔融温度。

由图 3 和表 3 可知, PLA/PBAT 共混物中 PLA 的 T_g 为 60.9°C , 与文献 [19] 报道相比略有降低。同时 PLA/PBAT 共混物出现了冷结晶峰。随着扩链剂含量的增加, PLA 与 PBAT 的 T_g 总体呈现增大的趋势, 表明 PLA 与非晶相中的 PBAT 链段部分相容^[20]。随着扩链剂含量的增加, PLA/PBAT 共混物的熔融吸收峰向低温方向移动, 说明扩链剂的加入可能降低了共混物中 PLA 相的片晶厚度; 同

时伴随着扩链剂含量的增加, PLA 的冷结晶温度增大, 这是因为链延伸干扰了结晶过程, 使得有大量的端基和支链生成不完善结晶点, 形成许多不完善微晶, 限制了 PLA 的结晶。

(4) 力学性能分析。

不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的力学性能如图 4 所示。



a—拉伸强度; b—缺口冲击强度

图 4 不同扩链剂含量的 PLA/PBAT 共混物的力学性能

由图 4a 可以看出, 随着扩链剂含量的增加, PLA/PBAT 共混物的拉伸强度呈现先增大后降低的变化趋势; 当扩链剂含量为 2.4 份时, 共混物的拉伸强度从 17.25 MPa 增加到 41.08 MPa 。这主要是扩链剂中的活性环氧基团与 PLA 和 PBAT 中的羟基或羧基发生化学键合, 使 PLA 和 PBAT 通过化学键相结合形成共聚物, 共聚物又充当了 PLA 和 PBAT 的增容剂, 使 PLA 和 PBAT 从宏观相分离转变为微观相分离, 界面处之间的粘接力增强, 应力传播和释放速度加快, 相界面之间不易产生内应力, 因此, 拉伸强度增大。但过量增加扩链剂的含量, 则会使得共混物中生成的 PLA 和 PBAT 的共聚物比例过量增大, 使 PLA 和 PBAT 几乎达到了分子水平混合, 导致相分离难以发生, 各组分应有的增强和增韧作用消失, 拉伸强度也相应降低。

由图 4b 可以看出, 由于 PLA 相与 PBAT 相之间的相容性差, 容易发生相分离且相界面粘合性

差,因此缺口冲击强度低。随着扩链剂含量的增加,PLA/PBAT共混物的缺口冲击强度同样呈现先增大后降低的变化趋势;当扩链剂含量为2.4份时,共混物的缺口冲击强度从 7.02 kJ/m^2 增加到 67.89 kJ/m^2 。这主要是扩链剂中的活性环氧基团与PLA和PBAT中的羟基或羧基发生开环反应,形成支链化分子结构,界面处的这些混合链充当了PLA和PBAT相之间的桥梁,使得两相界面之间的粘接力增强,因此其冲击性能增强。但过量增加扩链剂用量,同样会导致相分离难以发生,各组分应有的增强和增韧作用消失,冲击性能也相应降低。

2.2 硅灰石含量对PLA/PBAT复合材料性能的影响

在扩链剂含量为2.4份条件下,研究硅灰石含量对PLA/PBAT复合材料性能的影响。

(1) FTIR分析。

PLA/硅灰石和PBAT/硅灰石复合材料的FTIR谱图如图5所示。

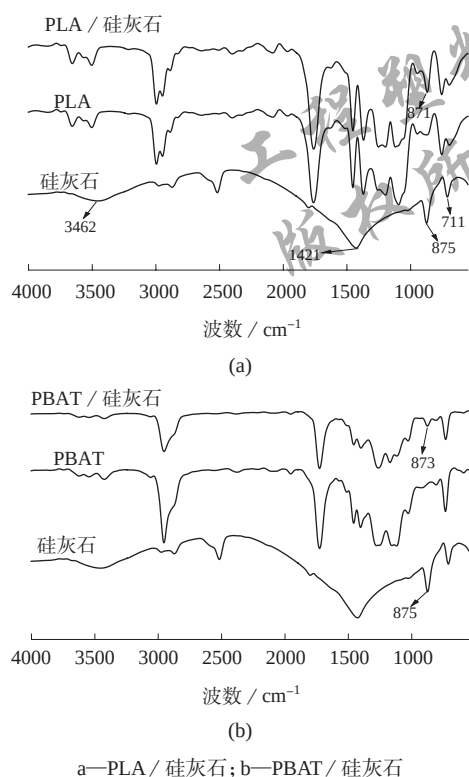


图5 PLA/硅灰石和PBAT/硅灰石复合材料的FTIR谱图

由图5可知,硅灰石特征吸收峰在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 内可分为三部分,第一部分为在 $900\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 吸收区的吸收峰,为Si—O—Si的不对称伸缩振动和O—Si—O的伸缩振动的吸收带;第二部分为在 $600\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰,它是硅

灰石结构中的硅氧四面体链中三种重复排列的硅氧四面体的Si—O—Si的对称伸缩振动吸收带^[21];第三部分为在 $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 吸收区的Si—O弯曲振动和Ca—O伸缩振动引起的吸收带。对比PLA, PBAT和硅灰石的FTIR谱图可以看出,图5a中的PLA/硅灰石复合材料的FTIR谱图中没有出现新的吸收峰,仅在 875 cm^{-1} 处的特征峰有少许红移;同时在图5b中的PBAT/硅灰石复合材料FTIR谱图中也未出现较为明显的新吸收峰,仅在 875 cm^{-1} 处的特征峰有少许红移。由此分析认为,在PLA/硅灰石复合材料和PBAT/硅灰石复合材料中没有产生明显的新的化学键合,但是有一定的结合作用,因此,共混物的结合应该是一种物理结合。故推断认为硅灰石在PLA/PBAT复合材料中应该是一种物理分散。

(2) FESEM分析。

不同硅灰石含量的PLA/PBAT复合材料断面的FESEM照片如图6所示。

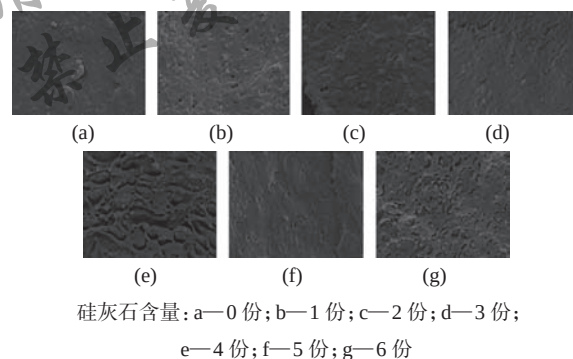


图6 不同硅灰石含量的PLA/PBAT复合材料的FESEM照片

由图6可以看出,硅灰石与PLA/PBAT有机相之间相容性差,两者之间的界面粘结力差,可以观察到断面层有较多硅灰石剥落后留下的孔穴(图6a),同时硅灰石在有机相中沿流动方向排列。当硅灰石添加量为1份时,孔穴分布均匀,说明硅灰石能均匀分散在有机相中(图6b)。随着硅灰石含量的增加,孔穴逐渐开始密集,说明硅灰石在有机相中逐渐开始聚集(图6c、图6d)。当硅灰石含量为4份时,能够清楚观察到断面处硅灰石小的团聚体,并且有大量的硅灰石团聚体剥离后留下的孔洞(图6e)。当硅灰石添加量为5份及以上时,硅灰石在共混体系中的体积分数增大,其在PLA/PBAT有机相中团聚现象明显增多(图6f、图6g)。可以认为硅灰石在PLA/PBAT共混物中的分散性差,增强效果有限。

(3) DSC 分析。

不同硅灰石含量的 PLA/PBAT 复合材料的二次熔融 DSC 曲线如图 7 所示,相应的 DSC 数据列于表 4。

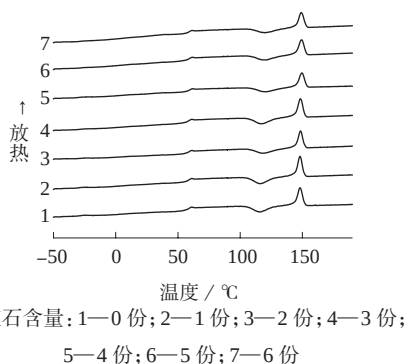


图 7 不同硅灰石含量的 PLA/PBAT 复合材料的二次熔融 DSC 曲线

表 4 不同硅灰石含量的 PLA/PBAT 复合材料的
二次升温 DSC 数据

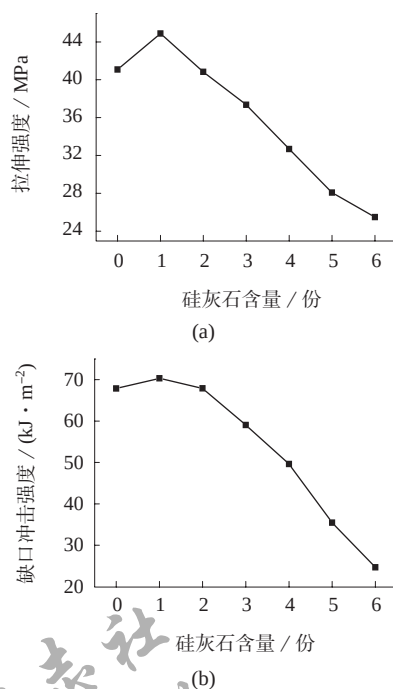
硅灰石 含量 / 份	$T_{g,1} /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{cc} /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_m /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc} /$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m /$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c /$ %
0	61.6	120.7	148.9	10.52	14.63	7.53
1	62.3	117.8	149.8	10.30	17.82	13.87
2	62.1	119.5	150.1	7.566	15.74	15.33
3	61.9	120.5	149.9	9.728	17.33	14.46
4	61.8	120.1	149.3	8.258	13.72	10.52
5	62.0	119.0	150.6	7.852	12.78	9.63
6	61.9	116.4	151.4	6.723	11.77	10.69

从图 7 和表 4 可知,加入硅灰石对复合材料的 T_g 影响不大,这与文献 [22] 报道的结果类似,这一现象也证实了硅灰石在复合材料中是物理结合,没有出现明显的化学键结合。当加入硅灰石后,复合材料的 T_m 比未加硅灰石时大,且复合材料中 PLA 的 X_c 随硅灰石含量的增大而呈现先增大后降低的趋势,与文献 [23] 研究报道相似。这表明硅灰石可能在一定程度上充当了 PLA 的晶核,起到了异相成核作用,加快了 PLA 结晶,提高了 X_c 。当硅灰石添加量为 4.5 份时,复合材料的 X_c 由 7.53% 提高到 14.46%;而进一步增大硅灰石添加用量反而使得复合材料的 X_c 减小,这可能是大量的硅灰石在聚合物基体中发生团聚,增大了聚合物分子链运动的阻力,从而引起 PLA 结晶能力下降,导致结晶度降低。

(4) 力学性能分析。

不同硅灰石含量的 PLA/PBAT 复合材料的力学性能如图 8 所示。

从图 8a 可以看出,当硅灰石含量为 1 份时,PLA/PBAT/硅灰石复合材料的拉伸强度达到最大值,为 44.89 MPa,相较于增强前 (41.08 MPa) 略有增大。随着硅灰石含量的进一步增加,复合材料



a—拉伸强度;b—缺口冲击强度

图 8 不同硅灰石含量的 PLA/PBAT/硅灰石复合材料的力学性能。从图 8a 可以看出,加入硅灰石后,复合材料的拉伸强度呈现递减的趋势。从图 8b 可以看出,加入硅灰石后,复合材料的缺口冲击强度呈现先上升后下降趋势,在硅灰石含量为 1 份时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,由增强前的 67.89 kJ/m^2 增加到 70.32 kJ/m^2 。

上述结果表明,在 PLA/PBAT 基体中引入硅灰石为第三组分时,只有添加少量的硅灰石才可以适当地提升复合材料的力学性能。这可能是因为硅灰石与 PLA 和 PBAT 基体相之间没有产生新的化学键合,且它们间的相容性也较差,导致硅灰石在 PLA/PBAT 基体中分散性差,与基体之间的结合也不强,从而导致硅灰石添加量有限,只能在一定程度上提升复合材料的力学性能。

(5) 流变性能分析。

不同硅灰石含量的 PLA/PBAT/硅灰石复合材料的流变性能如图 9 所示。

由图 9a 可以看出,当加入硅灰石后,在同一含量下的复合材料的储能模量随角频率的增加而增大。表明复合材料在受到应力发生变形时,硅灰石颗粒与复合材料分子链的解缠速率跟不上变形速度,从而导致储能模量不断增大。随着硅灰石含量的增加,在角频率大于 $10^{-1}\text{rad}/\text{s}$ 时,其储能模量出现先增大后减小的变化趋势。这是因为随着硅灰石添加量的增加,越来越多的硅灰石与复合材料分子链发生缠结,因此在高频时需要更多的能量用于破

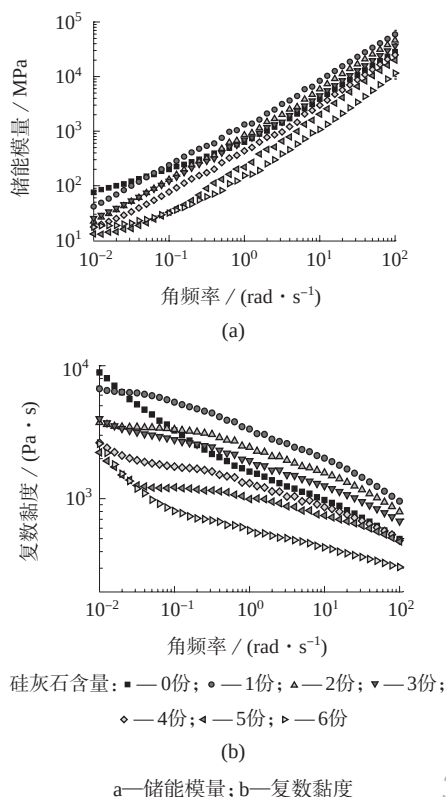


图9 不同硅灰石含量的 PLA/PBAT/硅灰石复合材料的流变性能

坏分子链的缠结变形;而在添加量过多时,硅灰石在复合材料内部容易发生团聚,发生形变时容易作为应力集中点从分子链中剥离,从而导致储能模量逐渐减小。

从图 9b 可观察到,在不同的硅灰石含量下,复合材料的剪切变稀特性弱化。这是因为硅灰石的加入阻碍了分子链的活动能力,使得复合材料熔体假塑性减弱。在相同角频率下,随着硅灰石添加量增加,复合材料的复数黏度先增大后减小。这是因为硅灰石的加入导致熔体流动性变差;但随着过多的硅灰石加入,其在复合材料基体中发生团聚,加大了分子链之间的距离,且硅灰石与聚合物分子链之间的缠结作用减弱,从而使熔体的流动时受到的阻力变小,流动性增强。总之,硅灰石的加入可以改善 PLA/PBAT/硅灰石复合材料的流变行为,在一定程度上提高其储能模量和复数黏度,进而提高了其熔体强度,有利于挤出造粒。

3 结论

以 Joncryl ADR 4380 为扩链剂,硅灰石为填充增强材料,采用熔融共混挤出法制备了 PLA/PBAT/硅灰石复合材料。通过 FTIR, FESEM 和 DSC 等测试手段对复合材料的性能进行了研究。结果表明,Joncryl ADR 4380 可以有效改善 PLA/PBAT 共混

物的相容性,提升力学性能。但与纯 PLA 相比,增容后的 PLA/PBAT 共混物在拉伸强度方面依然表现不足。

为此,在此基础上引入硅灰石为第三组分。结果表明,硅灰石与 PLA/PBAT 基体之间没有发生明显的化学键合,两者之间的界面粘结力差,少量的硅灰石在聚合物基体中具有良好的分散性。DSC 分析显示,硅灰石的加入提高了 PLA 的结晶度,使得其熔融峰向高温方向移动,增强了 PLA/PBAT 共混物的热性能。力学性能测试表明,硅灰石的加入可以提升 PLA/PBAT 复合材料的拉伸强度和冲击强度,当添加 1 份硅灰石时,复合材料的拉伸强度从 41.08 MPa 增加到 44.89 MPa,缺口冲击强度从 67.89 kJ/m² 增加到 70.32 kJ/m²。流变性能测试结果表明,硅灰石的加入能够提高 PLA/PBAT 复合材料的储能模量和复数黏度,进而提高了其熔体强度,有利于挤出造粒。

参考文献

- [1] 张云飞,黄安平,张文学,等. PLA/PBAT 复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用,2019,47(1):154-158.
Zhang Yunfei, Huang Anping, Zhang Wenxue, et al. Research progress of pla / pbat composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(1):154-158.
- [2] Moustafa H, Ei Kissi N, Abou-Kandil A I, et al. PLA / PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2017, 9(23):20 132-20 141.
- [3] 王鑫,石敏,余晓磊,等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 共混改性聚乳酸 (PLA) 高性能全生物降解复合材料研究进展 [J]. 材料导报,2019,33(11):1 897-1 909.
Wang Xin, Shi Min, Yu Xiaolei, et al. High Performance and fully biodegradable poly (lactic acid)(PLA) composites modified by poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT):A review[J]. Materials Reports,2019,33(11):1 897-1 909.
- [4] Rigoussen A, Verge P, Raquez J M, et al. In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA / ABS immiscible blends by reactive extrusion[J]. European Polymer Journal,2017,93:272-283.
- [5] Shankar S, Rhim J W. Preparation of antibacterial poly (lactide) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with grapefruit seed extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2018,120:846-852.
- [6] 李冲,何子伟,吴颖岚,等. 增容剂改性 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究 [J]. 塑料工业,2018,46(1):24-28,70.
Li Chong, He Ziwei, Wu Yinglan, et al. Preparation and properties of PLA / PBAT blends modified with compatibilizer[J]. China Plas-

- tics Industry, 2018, 46(1):24-28, 70.
- [7] Nagarajan V, Mohanty A K, Misra M. Reactive compatibilization of poly trimethylene terephthalate (PTT) and polylactic acid (PLA) using terpolymer: Factorial design optimization of mechanical properties[J]. Materials & Design, 2016, 110:581-591.
- [8] Nofar M, Maani A, Sojoudi H, et al. Interfacial and rheological properties of PLA / PBAT and PLA / PBSA blends and their morphological stability under shear flow[J]. Journal of Rheology, 2015, 59(2):317-333.
- [9] Pan Hongwei, Li Zonglin, Yang Jia, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. RSC Advances, 2018, 8(9):4610-4623.
- [10] Zhao Peng, Liu Wanqiang, Wu Qingsheng, et al. Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters / poly(lactic acid) blends[J]. Journal of Nanomaterials, 2010, 2010, doi:10.1155/2010/287082.
- [11] Girdthep S, Komrapit N, Molloy R, et al. Effect of plate-like particles on properties of poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend: A comparative study between modified montmorillonite and graphene nanoplatelets[J]. Composites Science and Technology, 2015, 119:115-123.
- [12] Wu Ningjing, Zhang Hong. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA / PBAT / EMA-GMA multicomponent blends[J]. Materials Letters, 2017, 192:17-20.
- [13] 李盖禹, 许国志, 李君晖, 等. PLA / PBAT 共混体系相容性研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(4):51-56.
- Li Gaiyu, Xu Guozhi, Ji Junhui, et al. Study on compatibility of poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. China Plastics, 2017, 31(4):51-56.
- [14] 刘雪. 玻纤增强 PLA / PBAT 共混体系的结构与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- Liu Xue. Study on the Structure and properties of glass fiber reinforced PLA / PBAT blend system[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [15] Saravana S, Kandaswamy R. Investigation on the mechanical and thermal properties of PLA / calcium silicate biocomposites for injection molding applications[J]. Silicon, 2019, 11:1 143-1 150.
- [16] Bheemaneni G, Saravana S, Kandaswamy R. Processing and characterization of poly(butylene adipate-co-terephthalate) / wollastonite biocomposites for medical applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1):1 807-1 816.
- [17] 徐梁, 黄虹, 李义兵, 等. 聚乳酸表面接枝改性硅灰石 / 聚乳酸复合材料的力学及降解性能研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(7):76-80.
- Xu Liang, Huang Hong, Li Youbing, et al. Studies on mechanical and degradation properties of PDLA-g-wollastonite / PDLA composite[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):76-80.
- [18] Çoban O, Bora M Ö, Kutluk T, et al. Mechanical and thermal properties of volcanic particle filled PLA / PBAT composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39(S3):E1 500-E1 511.
- [19] Wu Defeng, Yuan Lijuan, Laredo E, et al. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate) / polylactide blend[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(5):2 290-2 298.
- [20] Marsilla K I K, Verbeek C J R. Modification of poly(lactic acid) using itaconic anhydride by reactive extrusion[J]. European Polymer Journal, 2015, 67:213-223.
- [21] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳. 硬脂酸改性硅灰石机理的红外光谱研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(2):17-20.
- Zhao Yulong, Shen Shangyue, Su Fang. The infrared spectrum study on modified mechanism by stearic acid for wollastonite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003(2):17-20.
- [22] 徐梁. 聚乳酸 / 硅灰石复合生物材料的制备及性能研究[D]. 成都: 中国科学院成都有机化学研究所.
- Xu Liang. Fabrication and characterization of the PDLA / wollastonite composite as a biomaterial[D]. Chengdu: Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [23] Thakur V K, Kessler M R. Green biorenewable biocomposites: From knowledge to industrial applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>