

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.023

高环氧基功能聚合物对 PBAT/PLA 复合材料性能的影响

史鹏伟^{1,2}, 郭品强^{1,2}, 汤俊杰^{1,2}

[1. 佳易容聚合物(上海)有限公司, 上海 200241; 2. 佳易容相容剂江苏有限公司, 江苏南通 226400]

摘要:以高环氧基功能聚合物(HPC-3510P)作为增容剂,通过扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、万能材料试验机研究了HPC-3510P对对苯二甲酸、己二酸和1,4-丁二醇三元共聚物(PBAT)/聚乳酸(PLA)复合材料、淀粉填充PBAT/PLA复合材料以及碳酸钙填充PBAT/PLA复合材料综合性能的影响。结果表明,HPC-3510P的质量分数为0.3%时即可明显改善PBAT/PLA复合材料的加工稳定性,并随着HPC-3510P的添加量的提高,复合材料的微观形貌、熔融结晶行为、应力-应变行为得到进一步提高。HPC-3510P同样适用于淀粉或碳酸钙填充PBAT/PLA复合材料体系,能显著提高复合材料的加工稳定性、熔融结晶行为及力学性能。淀粉和碳酸钙两种填料存在明显差异,淀粉对PBAT/PLA复合材料增强作用弱于碳酸钙,但能够保持较高的断裂伸长率,增容剂对流动性影响也较小;而碳酸钙的增强效果明显优于淀粉,但其断裂伸长率较低,且增容剂和碳酸钙的协同反应会进一步降低复合材料的流动性。

关键词:聚己二酸对苯二甲酸丁二酯;聚乳酸;复合材料;高环氧基聚合物;增容剂;扩链剂

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0140-07

Influence of High Epoxy Groups Functional Polymer on the Properties of PBAT/PLA Composites

Shi Pengwei^{1,2}, Guo Pinqiang^{1,2}, Tang Junjie^{1,2}

[1. Fine-blend Polymer (Shanghai) Co, Ltd, Shanghai 200241; 2. Fine-blend compatilizer Jiangsu Co, Ltd, Nantong 226400]

Abstract: The influence of high epoxy groups functional polymer (HPC-3510P) acting as compatibilizer on the properties of PBAT/PLA composites, Starch filled PBAT/PLA composites and CaCO₃ filled PBAT/PLA composites were studied by using scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, universal testing machine and other testing method. Results show that with addition of 0.3 wt% HPC-3510P, the processability of PBAT/PLA composites can be significantly enhanced. And with the increase of the addition amount of HPC-3510P, the microscopic morphology, melt crystallization behavior and stress-strain behavior of the composites are further improved. HPC-3510P also works equally well in Starch and CaCO₃ filled PBAT/PLA composites to improve its processability, melt crystallization behavior and mechanical properties. Starch and CaCO₃ acting as filler show a significant difference in PBAT/PLA composites. The reinforcing effect of Starch on PBAT/PLA composites is weaker than that of CaCO₃, but it can maintain a high elongation at break, and the compatibilizer has little effect on the fluidity; while the reinforcing effect of CaCO₃ is significantly better than that of Starch, but its elongation at break is low, and the synergistic reaction of the compatibilizer and CaCO₃ further reduces the fluidity of the composite.

Keywords: PBAT; PLA; composite; high epoxy groups polymer; compatibilizer; chain extender

近年来,在全球“禁塑”、“限塑”的影响下,绿色环保塑料的市场需求逐步扩大,发展前景广阔。以高度商业化的聚乳酸(PLA)、对苯二甲酸、己二酸和1,4-丁二醇三元共聚酯(PBAT)为代表的可完全生物降解材料一直处于行业的风口^[1-2]。PLA材

料质硬而韧性差,缺乏柔性及弹性,拉伸强度可达70 MPa,是典型的“硬塑料”,而PBAT材料具有良好的柔韧性和成膜性能,但其韧性有余而强度不足,是典型的“软塑料”,两种材料单独应用时都会受到极大的限制。PBAT和PLA的共混改性是利

通信作者:史鹏伟,高级工程师,主要从事反应性功能聚合物的产品开发及应用研究

收稿日期:2022-04-14

引用格式:史鹏伟,郭品强,汤俊杰.高环氧基功能聚合物对PBAT/PLA复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(7):140-146,153.

Shi Pengwei, Guo Pinqiang, Tang Junjie. Influence of high epoxy groups functional polymer on the properties of PBAT/PLA Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):140-146, 153.

用 PBAT 对 PLA 进行增韧、PLA 对 PBAT 进行补强,通过调节两相组分比例,在不牺牲材料可降解特性的前提下得到不同强度和韧性的复合材料,已经成为该领域应用研究的焦点^[3-6]。

然而, PLA 的溶解度参数是 $10.1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, PBAT 的溶解度参数是 $23.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,两者溶解度参数差异较大,是典型的不相容体系,简单的熔融共混制得的共混物的性能较差^[6-7]。为了提高 PLA/PBAT 共混物的综合性能,需要在共混过程中引入增容剂,降低 PLA 与 PBAT 两相间的界面张力,提升界面的粘合力,从而达到改善两相体系相容性的目的。常用的增容剂主要分为非反应型增容剂^[8-9]和反应型增容剂(主要包括小分子型^[10-12]和大分子型^[13-15])两大类,因反应型环氧类功能聚合物^[13-15]具有反应活性高、添加量少、适用性广、无毒无气味等优点而受到广泛关注。

淀粉和碳酸钙是生物可降解材料中最常见的填料品种,能够在不影响材料生物降解特性的同时降低材料的综合成本,提升力学性能,对拓宽生物可降解材料产业化应用意义重大。笔者引入新型高环氧基功能聚合物(HPC-3510P)作为增容剂,研究了 HPC-3510P 在改善 PBAT/PLA 复合材料、淀粉填充 PBAT/PLA (PBAT/PLA/淀粉)复合材料以及碳酸钙填充 PBAT/PLA (PBAT/PLA/ CaCO_3)复合材料微观相态、熔融结晶行为、应力应变行为及其他力学性能方面的影响。同时,对比了淀粉和碳酸钙两种填料在填充 PBAT/PLA 复合材料时的性能差异。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 3100D, 熔体流动速率(MFR)为 33 g/(10 min) (210 °C /2.16 kg), 密度 $1.24 \text{ g}/\text{cm}^3$, 美国 Nature Works 公司;

PBAT: TH801T, MFR 为 2.5~4.5 g/(10 min) (190 °C /2.16 kg), 密度 $1.21 \text{ g}/\text{cm}^3$, 新疆蓝山屯河化工股份有限公司;

高环氧基功能聚合物: HPC-3510P, 佳易容聚合物(上海)有限公司;

淀粉母粒: 含玉米淀粉质量分数为 80%, 含甘油质量分数为 20%, 自制;

碳酸钙母粒: 含碳酸钙质量分数为 80%, 粒径 3000 目(约 $5 \mu\text{m}$), 含 PBAT 基材质量分数为

20%, 自制;

抗氧剂: 1010/168, 添加量质量分数为 0.2%, 巴斯夫(中国)有限公司;

润滑剂: CaSt, 通用型, 添加量质量分数为 0.2%, 江西宏远化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: KS-36 型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: JN88E 型, 震雄机械(深圳)有限公司;

万能材料试验机: CMT6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

MFR 仪: ZRZ1452 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200F3 型, 德国 NETZSCH 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 样品制备

PBAT 和碳酸钙母粒在 80 °C 下干燥 4 h, PLA 和淀粉母粒在 60 °C 下干燥 8 h, 然后与 HPC-3510P、抗氧剂、润滑剂按照一定比例混合均匀后通过双螺杆挤出机挤出造粒; 双螺杆挤出机温度设定为 120~180 °C, 主机转速 300 r/min。挤出造粒后得到的样品在 80 °C 干燥 4 h 后经注塑成型机注塑成标准样条, 然后进行不同的性能测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按 DIN 53457-1987 进行测试, PBAT/PLA 复合材料、PBAT/PLA/淀粉复合材料以及 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的拉伸速率均为 50 mm/min, 记录样条的应力-应变曲线、断裂延伸率和拉伸强度;

MFR: 按 ISO 1133-1-2011 进行测试, 测试温度为 210 °C, 载荷为 2.16 kg;

DSC 曲线分析: 在氮气保护下, 首次以 20 °C/min 的升温速率由室温升温至 200 °C, 恒温 3 min 以消除样品热历史, 然后以 10 °C/min 的降/升温速率进行循环扫描, 记录样品的 DSC 曲线;

SEM 微观形貌分析: 将 PBAT/PLA 复合材料、PBAT/PLA/淀粉复合材料以及 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的标准冲击样条放入液氮中冷冻 30 min 后掰断, 断面经烘干、喷金 40 s 后通过 SEM 观察其

微观形貌。

2 结果与讨论

PBAT/PLA 复合材料评估基本配方及实验现象见表 1。实验表明,未添加增容剂的 1[#] 试样完全不相容,无法造粒,因此无法对其进行性能评估。未添加增容剂的 5[#] 试样和 9[#] 试样虽然可以造粒,但同样出现粒子起皮、易断条等不相容现象。这表明淀粉和碳酸钙的加入能够一定程度上改善 PBAT/PLA 复合材料的相容性和加工稳定性,但仍然无法满足材料产业化生产及下游制品对材料性能的要求。

表 1 PBAT/PLA, PBAT/PLA/ 淀粉以及 PBAT/PLA/CaCO₃

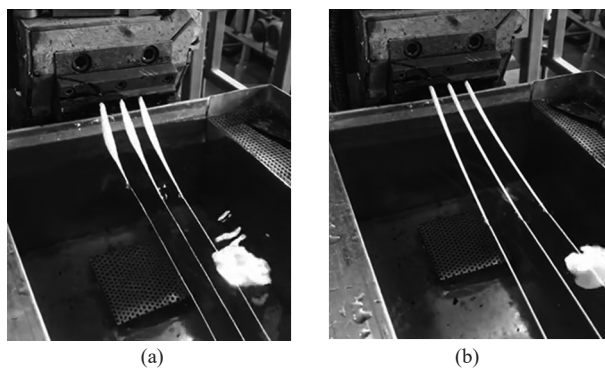
实验编号	复合材料配方				
	PBAT/ 份	PLA/ 份	淀粉母粒 / 份	CaCO ₃ 母粒 / 份	HPC-3510P/%
1 [#]	70	30	--	--	--
2 [#]	70	30	--	--	0.3
3 [#]	70	30	--	--	0.5
4 [#]	70	30	--	--	0.7
5 [#]	55	20	25	--	--
6 [#]	55	20	25	--	0.3
7 [#]	55	20	25	--	0.5
8 [#]	55	20	25	--	0.7
9 [#]	55	20	--	25	--
10 [#]	55	20	--	25	0.3
11 [#]	55	20	--	25	0.5
12 [#]	55	20	--	25	0.7

注: 配方中 HPC-3510P 含量是占 PBAT、PLA 和母粒总量的百分比

2.1 HPC-3510P 对淀粉或碳酸钙填充 PBAT/PLA 复合材料加工稳定性和流动性的影响

HPC-3510P 是一种高环氧基功能聚合物,分子链上的高反应活性的环氧基团能够与 PLA 和 PBAT 分子链上的羟基和羧基反应,从而实现两相聚合物的原位反应增容。未添加增容剂的 1[#] 试样和添加质量分数为 0.3% HPC-3510P 的 2[#] 试样牵引造粒过程照片如图 1 所示。可以明显看出,1[#] 试样的挤出料条出现明显的离模膨胀现象,在牵引过程中出现明显的粗细不均、断条,从而导致无法造粒,这属于典型的不相容特征;而 2[#] 试样未出现的离模膨胀现象,牵引过程中料条稳定,表明该复合材料在添加质量分数为 0.3% 的 HPC-3510P 后相容性和加工稳定性得到明显改善。

HPC-3510P 是通过扩链反应实现两相聚合物的原位反应增容,必定会造成 PBAT/PLA 复合材料的流动性下降,增容剂对不同填料填充 PBAT/PLA 复合材料流动性的影响也存在着明显的差异。HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料、PBAT/



a—未添加增容剂; b—添加质量分数为 0.3% 的 HPC-3510P

图 1 PBAT/PLA 复合材料的加工稳定性对比图

PLA/ 淀粉复合材料和 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料流动性的影响如图 2 所示。可以看出, PBAT/PLA 复合材料的 MFR 随着 HPC-3510P 添加量的增加从 15.8 g/(10 min) 逐步降低到 1.8 g/(10 min); PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的 MFR 随着 HPC-3510P 添加量的增加从 14.4 g/(10 min) 逐步降低到 9.2 g/(10 min),降低幅度较 PBAT/PLA 复合材料小;而 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的 MFR 随着 HPC-3510P 添加量的增加从 12.6 g/(10 min) 逐步降低到 0.8 g/(10 min),降低幅度较 PBAT/PLA 复合材料大。这是因为淀粉和碳酸钙两种填料的特性造成的,淀粉与环氧官能团的反应活性较差,一定程度上阻碍了增容剂的原位反应增容效果,所以 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的 MFR 下降幅度最小;而碳酸钙与环氧官能团的反应活性强,在最终 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料内部起到交联点的作用^[16],导致材料流动性进一步下降。

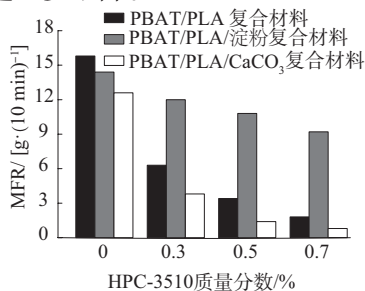


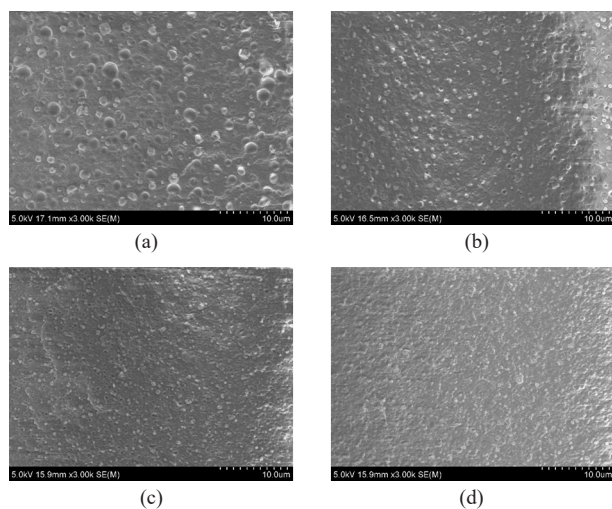
图 2 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA, PBAT/PLA/ 淀粉和 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料流动性的影响

2.2 HPC-3510P 对 PBAT/PLA 复合材料微观形貌、融结晶行为及拉伸性能的影响

(1) 微观形貌。

从材料的宏观加工性能来看, HPC-3510P 的加入能够明显改善 PBAT/PLA 复合材料的相容性、加工稳定性并降低材料的流动性。微观上得益于两

相相容性的改善,不同 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料的微观形貌如图 3 所示。从图 3a 可以看出,未添加 HPC-3510P 的 PBAT/PLA 复合材料中的 PLA 分散相尺寸明显较大,且与 PBAT 基体树脂之间的界面非常清晰光滑,表明两相之间相容性较差。随着 HPC-3510P 添加量的提高,PLA 分散相尺寸逐步减小,两相界面也越来越不清晰,当 HPC-3510P 质量分数达到 0.7%(图 3d)时,分散相 PLA 的尺寸更加细化,几乎难以分辨出两相界面,表明两相之间的相容性随着增容剂的加入得到持续改善。

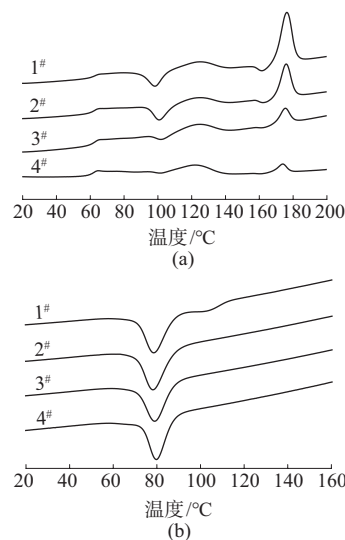


HPC-3510P 质量分数: a—0%; b—0.3%; c—0.5%; d—0.7%

图 3 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料微观形貌的影响

(2) 熔融结晶行为。

HPC-3510P 的加入在改善 PBAT/PLA 复合材料的相容性、加工稳定性、流动性及微观形貌的同时,也会对复合材料的熔融结晶行为产生影响。不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA 复合材料的熔融结晶曲线如图 4 所示,特性数据见表 2。从图 4a 和表 2 可以看出,随着 HPC-3510P 添加量的增加,PBAT/PLA 复合材料中 PLA 相的熔融焓从 19.64 J/g 逐步降低至 2.53 J/g,冷结晶焓从 10.11 J/g 逐步降低至 1.54 J/g,而增容剂对 PLA 相玻璃化转变温度 (T_g)、冷结晶峰温度 (T_c) 及熔融峰温度的影响较小。从图 4b 和表 2 可以看出,未添加增容剂的 1[#] 结晶曲线上出现微弱的 PLA 结晶峰,当添加 HPC-3510P 后,PLA 的结晶峰消失;随着增容剂添加量的增加,PBAT 的结晶焓从 23.9 J/g 逐步降低至 17.8 J/g,而对结晶峰温度的影响较小。这是因为



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 4 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料熔融和结晶行为的影响

表 2 不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA 复合材料的

参数	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PLA $T_g/^\circ\text{C}$	62.3	61.6	61.7	61.1
PLA $T_c/^\circ\text{C}$	98.3	100.8	101.8	101.6
PLA 熔融峰 $^\circ\text{C}$	176.3	175.9	175.4	174.0
PLA 冷结晶焓 $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	10.11	7.63	2.96	1.54
PLA 熔融焓 $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	19.64	11.44	4.62	2.53
PBAT $T_g/^\circ\text{C}$	81.9	81.2	81.5	80.9
PBAT 结晶焓 $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	23.9	20.5	19.5	17.8

HPC-3510P 的加入实现材料原位增容的同时加剧了大分子间的缠结,分子链整体运动能力减弱,从而降低复合材料整体的熔融结晶性能。

(3) 力学性能。

不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA 复合材料的拉伸性能及应力-应变曲线分别如图 5 和图 6 所示。从图 5 可以看出,随着 HPC-3510P 添加量的提高,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都出现明显提高,拉伸强度从 20.2 MPa 逐步提高至 24.9 MPa,断裂伸长率从 204% 逐步提高至 268%。

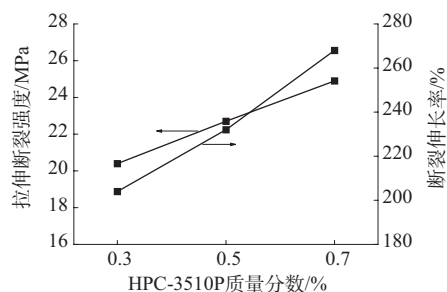


图 5 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料机械性能的影响

从如图6的应力-应变曲线可以看出, HPC-3510P 添加量的增加不仅提高了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,同时还提高了复合材料在相同拉伸应变下的应力值,复合材料表现出强韧性的提升。这是因为 HPC-3510P 的加入,改善了复合材料的相容性,刚性的 PLA 相在应变过程中起“交联点”的作用。HPC-3510P 添加量的提高,相容性改善越明显, PLA 相态更加细化,“交联点”就越多,复合材料在拉伸过程中表现出拉伸强度、断裂伸长率及韧性的提升。

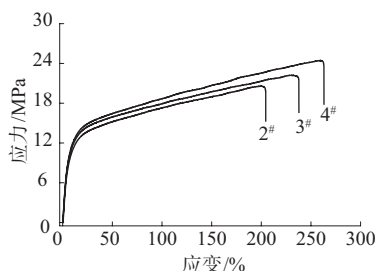
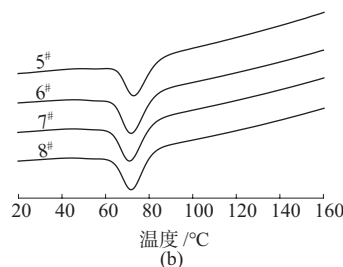
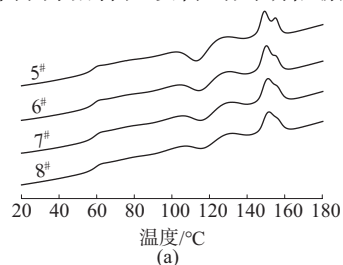


图6 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA 复合材料
应力-应变曲线的影响

综上所述, HPC-3510P 的加入能够明显改善 PBAT/PLA 复合材料的加工稳定性和相容性、降低流动性、改变熔融结晶行为以及提升拉伸性能。同样的,在 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料中,可以通过加工稳定性的改善、流动性降低、熔融结晶行为的改变以及拉伸性能的提升作为复合材料相容性改善的判断依据。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图7 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/Starch 复合材料熔融和
结晶行为的影响

2.3 HPC-3510P 对 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料熔融 结晶行为及力学性能的影响

(1) 熔融结晶行为。

不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的熔融结晶曲线如图7所示,特性数据见表3。从图7a和表3可以看出,未添加 HPC-3510P 的 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料中 PLA 相出现明显的双峰,且双峰随着 HPC-3510P 添加量的增加,强度逐渐减弱且向低温方向偏移, PLA 相的熔融焓从 6.26 J/g 逐步降低至 3.67 J/g,冷结晶焓从 5.83 J/g 逐步降低至 1.52 J/g,而对 PLA 相 T_g , T_c 及熔融峰温度的影响较小。从图7b和表3可以看出,无论是否添加增容剂,都未观察到 PLA 的结晶峰,且 PBAT 的结晶焓和结晶峰值的变化较小。这是因为淀粉作为强极性填料的加入,一定程度上能够改善复合材料的相容性,导致 PLA 相出现双峰,同时也抑制了 PLA 的结晶;随着 HPC-3510P 添加量的增加,复合材料相容性的改善及流动性的下降,导致 PLA 的熔融结晶性能进一步受到抑制;而增容剂对 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料整体流动影响较小,对 PBAT 结晶降低不明显,因此未观察到 PBAT 相结晶焓的明显降低。

表3 不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的

参数	熔融和结晶特性数据			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PLA $T_g/^\circ\text{C}$	56.9	57.6	57.8	57.6
PLA $T_c/^\circ\text{C}$	113.1	114.8	115.7	116.6
PLA 熔融峰温度/ $^\circ\text{C}$	149.3	150.6	151.3	149.9
PLA 冷结晶焓/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	5.83	4.81	2.43	1.52
PLA 熔融焓/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	6.26	4.85	4.04	3.67
PBAT $T_g/^\circ\text{C}$	73.1	71.8	71.6	72.1
PBAT 结晶焓/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	12.46	13.46	13.62	13.24

(2) 力学性能。

不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的拉伸性能及应力-应变曲线分别如图8和图9所示。从如图8可以看出,随着 HPC-3510P 添加量的提高,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都得到明显提高,拉伸强度从 16.8 MPa 逐步提高至 18.8 MPa,断裂伸长率从 254% 逐步提高至 354%。从图9的应力应变曲线可以看出,未添加 HPC-3510P 的复合材料屈服强度较高,而添加增容剂后屈服强度明显下降。随着 HPC-3510P 添加量的增加,不仅提高了 PBAT/PLA/ 淀粉复合材料的拉伸断裂强度和断裂伸长率,同时也能够提高了复合材料

在相同拉伸应变下的应力值,复合材料表现出强韧性的提升。这是因为未添加 HPC-3510P 的复合材料中不相容的 PLA 相起到应力集中点的作用,一定程度上提高材料的屈服强度,但其延伸率则较低。随着 HPC-3510P 添加量的增加,改善了 PBAT/PLA/淀粉复合材料的相容性,PLA 实现了对 PBAT 的补强作用,从而提高了材料的强韧性能。

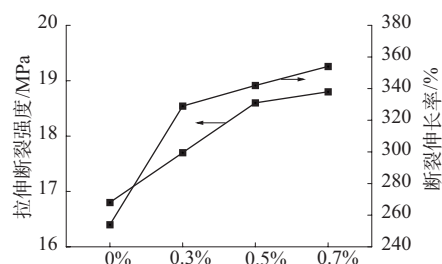


图 8 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/Starch 复合材料

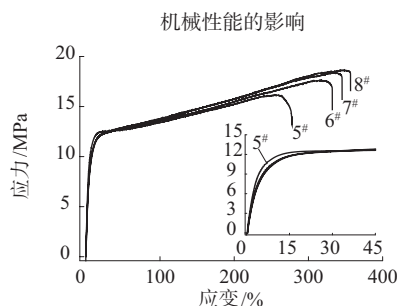


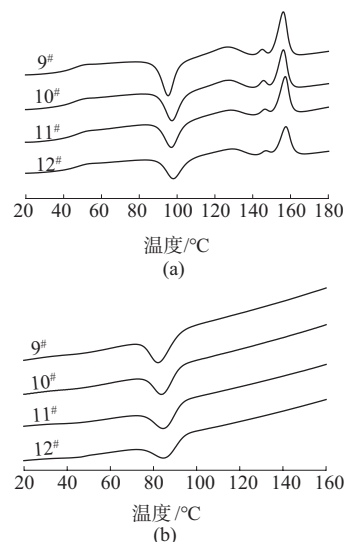
图 9 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/淀粉复合材料的应力-应变曲线的影响

2.4 HPC-3510P 对 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料熔融结晶行为和力学性能的影响

(1) 熔融结晶行为。

不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的熔融结晶曲线如图 10 所示,相关特性数据见表 4。从图 10a 及表 4 中数据可看出,随着 HPC-3510P 添加量增加,复合材料中 PLA 相的熔融焓从 6.76 J/g 逐步降低至 4.87 J/g,冷结晶焓从 8.13 J/g 逐步降低至 6.08 J/g,冷结晶峰温度从 92.6℃提高至 96.1℃,而对 PLA 相的 T_g 及熔融峰温度的影响较小。从图 10b 及表 4 中数据可以看出,无论是否添加增容剂,都未观察到 PLA 的结晶峰,而 PBAT 结晶焓随增容剂添加量的增加从 12.32 J/g 逐步降低至 7.26 J/g。这是因为碳酸钙作为强极性填料的加入,一定程度上能够改善复合材料的相容性,抑制了 PLA 相的结晶;随着 HPC-3510P 添加量的提高,进一步改善了 PBAT/PLA/CaCO₃ 的相容性, CaCO₃ 作为交联点进一步降低复合材料的流动性,从而导

致 PLA 和 PBAT 的整体熔融结晶性能下降。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 10 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料熔融和结晶行为的影响

表 4 不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的熔融结晶参数

参数	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
PLA $T_g/^\circ\text{C}$	43.1	43.2	43.7	43.5
PLA $T_c/^\circ\text{C}$	92.6	94.6	95.3	96.1
PLA $T_m/^\circ\text{C}$	155.1	154.4	154.9	155.1
PLA 冷结晶焓 $/(J \cdot g^{-1})$	8.13	7.54	6.87	6.08
PLA 熔融焓 $/(J \cdot g^{-1})$	6.76	5.78	5.25	4.87
PBAT $T_c/^\circ\text{C}$	82.6	83.5	84.4	84.6
PBAT 结晶焓 $/(J \cdot g^{-1})$	12.32	10.22	9.95	7.26

(2) 力学性能。

不同 HPC-3510P 添加量 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的力学性能及应力应变曲线分别如图 11 和如图 12 所示。从图 11 可以看出, PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都随着 HPC-3510P 添加量的增加而明显提高,其中拉伸断裂强度从 17.9 MPa 逐步提高至 20.8 MPa,断裂伸长率从 101% 逐步提高至 207%。从图 12 中的应

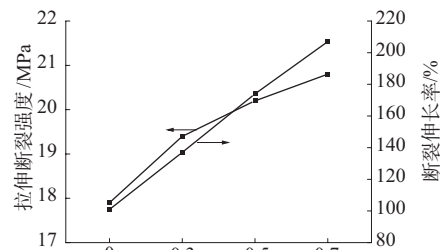


图 11 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料力学性能的影响

力-应变曲线可以看出,未添加 HPC-3510P 的复合材料具有较高屈服强度和较低的断裂伸长率,随着增容剂添加量的增加,复合材料的屈服强度逐步下降,而拉伸强度和断裂伸长率逐步提高,特别是在较高的应变时表现出明显的“应变硬化”的现象。这是因为未添加 HPC-3510P 的复合材料中不相容的 PLA 相和碳酸钙起到应力集中点的作用,且此时 PBAT 相的结晶度较高,使材料具有较高的屈服强度。随着 HPC-3510P 添加量的增加,在 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料相容性改善、流动性下降、PBAT 结晶度下降的综合作用下,导致 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的应力-应变曲线在较低应变下屈服强度较低,在较高应变下表现出明显的“应变硬化”现象。

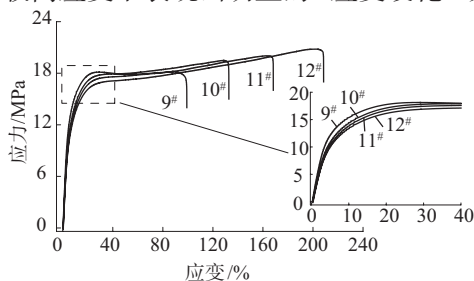


图 12 HPC-3510P 添加量对 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料应力-应变曲线的影响

3 结论

(1) PBAT/PLA 是典型的不相容体系, HPC-3510P 通过原位反应增容可明显改善 PBAT/PLA 复合材料的相容性、加工稳定性、微观形貌和力学性能; HPC-3510P 同样适用于 PBAT/PLA/淀粉和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料体系,能够显著改善复合材料相容性和加工稳定性,提高复合材料的综合性能。

(2) 淀粉和碳酸钙的加入在一定程度上都能改善 PBAT/PLA 复合材料的相容性和加工稳定性,但仍然无法满足材料产业化生产及下游制品对材料性能的要求,需要加入增容剂进一步提高复合材料的综合性能。

(3) HPC-3510P 通过原位反应增容改善 PBAT/PLA 复合材料、PBAT/PLA/淀粉和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料相容性的同时,降低了复合材料的流动性,进而降低了复合材料整体的熔融结晶性能。

(4) HPC-3510P 的加入对 PBAT/PLA 复合材料、PBAT/PLA/淀粉和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料流动性的影响存在明显差异,对 PBAT/PLA/淀粉复合材料流动性影响较小,对 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材

料流动性影响最大,是由两种填料的性质的差异造成的。

(5) 对于淀粉和碳酸钙填充 PBAT/PLA 复合材料,淀粉的补强作用明显弱于碳酸钙,但能够保持较高的断裂伸长率,增容剂对复合材料的流动性影响也较小;而碳酸钙的补强效果明显优于淀粉,但其断裂伸长率较低,且增容剂和碳酸钙的协同反应会进一步降低复合材料的流动性。

参考文献

- [1] 赵海鹏,胡顺朋,夏学莲,等.扩链剂增容 PBAT/PLA 共混体系结构及性能[J].工程塑料应用,2021,49(10):131-137.
Zhao Haipeng, Hu Shunpeng, Xia Xuelian, et al. Structures and properties of PBAT/PLA composites with chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):131-137.
- [2] Racha A I, Khalid L, Abderrahim M. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10):1898-1914.
- [3] 晏永祥,贺哲,张跃飞,等.可生物降解塑料 PBAT 共混改性研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(5):158-161.
Yan Yongxiang, He Zhe, Zhang Yuefei, et al. Research of blending modification of biodegradable plastic PBAT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5):158-161.
- [4] Marta M, Wanda S, Henryk J, et al. (Bio)degradable polymeric materials for a sustainable future-part 1. Organic recycling of PLA/PBAT blends in the form of prototype packages with long shelf-life[J]. Waste Management, 2018, 77:447-454.
- [5] 尚晓煜,刘晓南,谢锦辉,等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(6):157-164.
Shang Xiaoyu, Liu Xiaonan, Xie Jinhui, et al. Advance in research of polylactic acid/poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):157-164.
- [6] 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.
- [7] 宗敬东. PBAT/PLA 共混体系增容改性研究[J].广东化工,2020,47(19):63-66.
Zong Jingdong. Study on compatibilization of PBAT/PLA blends[J]. Guang Dong Chemical Industry, 2020, 47(19):63-66.
- [8] 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.

- [13] 唐皓. 镁基阻燃材料在聚烯烃类热塑性弹性体中的应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
Tang Hao. Application of magnesium based flame retardant materials in polyolefin thermoplastic elastomers[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2020.
- [14] Lu Yunhua, Wu Chifei, Xu Shiai. Mechanical, thermal and flame retardant properties of magnesium hydroxide filled poly(vinyl chloride)composites:The effect of filler shape [J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 113:1–11.
- [15] Yao Meng, Wu Hongjuan, Liu Hao, et al. In-situ growth of boron nitride for the effect of layer-by-layer assembly modified magnesium hydroxide on flame retardancy, smoke suppression, toxicity and char formation in EVA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183. DOI:org/10.1016/j.polyimdegstab.2020.109417.
- [16] 曹笑宁, 马亚丽, 岳岩, 等. 改性氢氧化镁的制备及在 HDPE 中的应用 [J]. 塑料工业, 2022, 50(1):38–43.
Cao Xiaoning, Ma Yali, Yue Yan, et al. Preparation of modified magnesium hydroxide and its application in HDPE[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(1):38–43.
- [17] 宁娅珊, 刘昕伟, 周美玲. 阻燃塑料在电气设备领域的应用现状及发展趋势 [J]. 塑料科技, 2022, 50(3):117–120.
Ning Yapeng, Liu Xinwei, Zhou Meiling, et al. Application status
(上接第 146 页)
- [9] Zhou Y K, Qiu S, Waterhouse G, et al. Enhancing the properties of PBAT/PLA composites with novel phosphorus-based ionic liquid compatibilizers[J]. Materials Today Communications, 2021. doi:10.1016/J. MTCOMM.2021.102407.
- [10] Kilic N T, Can B N, Kodal M, et al. Compatibilization of PLA/PBAT blends by using epoxy-POSS[J]. J Application Polymer Science, 2019. doi:10.1002/app.47217.
- [11] 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):8 406–8 415.
- [12] Pan H W, Li Z L, Y J, 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, and development trend of flame retardant plastics in the field of electrical equipment[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(3):117–120.
- [18] 孙艺, 姜润韬, 金晶, 等. 高分子材料阻燃与抑烟的分立设计思想 [J]. 化工学报, 2022, 73(1):18–31.
Sun Yi, Jiang Runtao, Jin Jing, et al. Discrete design idea of flame retardant and smoke suppression of polymer materials[J]. Journal of Chemical Engineering, 2022, 73(1):18–31.
- [19] 宋庆一. 壳聚糖调控无机盐阻燃剂的制备及其在聚氯乙烯中的应用 [D]. 保定: 河北大学, 2020.
Song Qingyi. Preparation of chitosan regulated inorganic flame retardant and its application in poly(vinyl chloride) composites[D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [20] 张志帆. 硼酸锌 / 还原氧化石墨烯杂化材料的合成及其在 PVC 中的阻燃应用 [D]. 保定: 河北大学, 2017.
Zhang Zhifan. Synthesis of zinc borate/reduction graphene oxide hybrid material and its flame retardant application on PVC[D]. Baoding: Hebei University, 2017.
- [21] 陈灵智, 杨佳辉, 吴瑞红, 等. 模板合成 AC-Zn₂SnO₄ 对 PVC 热降解性能影响 [J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1):14–18.
Chen Lingzhi, Yang Jiahui, Wu Ruihong, et al. Effect of AC-Zn₂SnO₄ synthesized by template on thermal degradation of PVC[J]. Modern Plastic Processing and Application, 2021, 33(1): 14–18.
8(9):4 610–4 623.
- [13] Arruda L C, Magaton M, Bretas R E, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends[J]. Polymer Testing, 2015, 43:27–37.
- [14] Tang D, Zhang C L, Weng Y X. Effect of multi-functional epoxy chain extender on the weathering resistance performance of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)[J]. Polymer Test, 2021. doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107204.
- [15] Li X, Ai X, Pan H W, et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(6):1 706–1 717.
- [16] Edilene C N, Alana G S, Derval S R. Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO₃ into PBAT matrix[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 54(10):1 373–1382.