

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.004

PBAT/滑石粉复合材料及其薄膜的制备与性能

吴亮¹, 王权林¹, 朱丽莎¹, 王梓冲¹, 章毅鹏¹, 徐鼎¹, 潘莉莎², 庞素娟³

(1.海南大学材料科学与工程学院,海口 570228; 2.海南大学化学化工学院,海口 570228;

3.海南大学海南省精细化工工程技术研究中心,海口 570228)

摘要: 为了降低聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)制品的成本,提升 PBAT 的拉伸屈服强度与拉伸弹性模量,采用熔融共混法制备了 PBAT/改性滑石粉(TALC)复合材料,研究了 TALC 添加量对 PBAT/TALC 复合材料力学性能和微观形貌的影响,确定了最佳的 PBAT/TALC 配比。采用挤出吹膜法制备了 PBAT/TALC 薄膜,研究了复合薄膜的拉伸性能、微观形貌、结晶行为等性能。结果表明,PBAT/TALC 复合材料表现出稳定的吹膜成型性能;拉伸性能测试结果表明,随着 TALC 加入,PBAT/TALC 复合材料及其薄膜的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度得到显著提升,且兼具较高的断裂伸长率。纯 PBAT 薄膜在纵向/横向两个方向上表现出较低的拉伸弹性模量(60.21/50.97 MPa)和拉伸屈服强度(7.26/7.44 MPa),当 TALC 添加量为 40 份时,PBAT/TALC 薄膜在纵向/横向的拉伸弹性模量可增大至 246.73 MPa 和 171.34 MPa,拉伸屈服强度提高至 12.87 MPa 和 10.42 MPa,且断裂伸长率均大于 150%,表现出良好的强韧平衡性能。扫描电子显微镜观察发现,在加工流动场作用下,TALC 片层在 PBAT/TALC 复合材料及其薄膜中呈现规则排列,这种取向结构有利于材料在特定方向上拉伸性能的提升。TALC 片层对 PBAT 结晶行为及结晶度大小的影响较为复杂:一方面,TALC 的异相成核作用,提高了 PBAT 熔体的结晶温度;但其片层的密集分布,却阻碍了 PBAT 晶核的进一步生长,导致基体结晶度有所减小。

关键词: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;滑石粉;复合材料;薄膜;拉伸性能

中图分类号: QT327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0021-08

Preparation and properties of PBAT/talc powder composites and its films

WU Liang¹, WANG Quanlin¹, ZHU Lisha¹, WANG Zichong¹, ZHANG Yipeng¹, XU Nai¹, PAN Lisha², PANG Sujuan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

3. Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract : In order to reduce the cost of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) products and improve the tensile yield strength and tensile modulus of PBAT, PBAT/modified talc powder (TALC) composites were prepared by melt blending method. The influences of TALC content on mechanical properties and microscopic morphology of PBAT/TALC composites were studied. The PBAT/TALC composite with the optimal ratio was fabricated into PBAT/TALC film via the extrusion blow film method. The tensile properties, microscopic morphology, crystallization behavior, and other characteristics of the film were systematically investigated. The results show that PBAT/TALC composites exhibit stable blow molding performance. Tensile testing reveals that the incorporation of TALC significantly enhances the tensile elastic modulus and tensile yield strength of both the PBAT/TALC composite and its film, while maintaining a relatively high elongation at break. Pure PBAT film exhibits lower tensile elastic modulus (60.21/50.97 MPa) and tensile yield strengths (7.26/7.44 MPa) in both longitudinal and transverse directions. When the addition of TALC increases to 40 phr, the tensile moduli of the PBAT/TALC film in both longitudinal and transverse directions can reach 246.73 MPa and 171.34 MPa, respectively. The tensile yield strength can be enhanced to 12.87 MPa and 10.42 MPa, while the elongations

基金项目: 海南省财政科技计划资助项目(ZDYF2022GXJS002)

通信作者: 徐鼎, 博士, 教授, 主要研究方向为可生物降解聚合物的改性与加工成型

收稿日期: 2025-01-21

引用格式: 吴亮, 王权林, 朱丽莎, 等. PBAT/滑石粉复合材料及其薄膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 21-28.

WU Liang, WANG Quanlin, ZHU Lisha, et al. Preparation and properties of PBAT/talc powder composites and its films[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 21-28.

at break exceed 150% in both directions. This indicates that the film exhibits an excellent balance between strength and toughness. Scanning electron microscope observation shows that under the action of the processing flow field, the TALC layers present a regular arrangement in the PBAT/TALC composites and the film. This oriented structure is conducive to the improvement of the tensile properties of the material in a specific direction. The influence of TALC layers on the crystallization behavior and crystallinity of PBAT is complex. On the one hand, the heterogeneous nucleation of TALC increases the crystallization temperature of PBAT melt. However, the dense distribution of its layers hinders the further growth of PBAT crystal nuclei, resulting in a decrease in the crystallinity of the PBAT matrix.

Keywords : poly(butylene adipate-co-terephthalate) ; talc powder ; composite material ; film ; tensile property

塑料为人类的生活和生产带来巨大便利。然而,大量废弃塑料制品(特别是一次性通用塑料制品)正以惊人的速度在自然环境中堆积,废弃塑料的化学惰性使其在环境中难以降解,最终在生态系统中不断聚积,造成“白色污染”问题。采用可生物降解塑料制备一次性塑料制品是解决“白色污染”的有效手段之一。可生物降解塑料及其制品能够在自然界中经微生物作用后分解为水、二氧化碳、甲烷和生物质等小分子物质^[1-2],这些产物对环境均无害。目前,已有多种可生物降解树脂实现商业化,如聚乳酸(PLA)^[3]、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[4]、聚己内酯(PCL)^[5]、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[6]、聚羟基脂肪酸酯(PHA)^[7]、聚乙醇酸(PGA)^[8]等。其中,PBAT因其优异的延展性、抗冲击性、耐热性和加工性,在包装、农用薄膜等领域具有巨大的发展潜力^[9-10]。但PBAT树脂存在成本高、拉伸屈服强度低、拉伸弹性模量小等问题,这限制了其制品的应用范围^[11-12]。为了拓展PBAT应用,许多研究学者对PBAT进行了增强改性研究,如将具有高强度、高模量的PLA、PGA树脂与PBAT共混,得到PBAT/PLA^[13]、PBAT/PGA^[14]共混材料。

虽然刚性树脂对PBAT的增强改性效果显著,但刚性树脂共混改性的PBAT基材料成本依旧较高。而使用价格低廉的无机填料增强PBAT是更具性价比的一种选择^[15]。滑石粉(TALC)是一种天然无机矿物,主要成分为硅酸镁,分子式为 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。它的结构单元层由一个镁氢氧八面体 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 夹在两个硅氧四面体之间而构成2:1型层状结构。在塑料领域中,加入适量TALC能够改善塑料熔体的流动性,提升塑料制品的耐化学腐蚀性、拉伸强度、拉伸弹性模量和硬度等,稳定塑料制品的尺寸及降低塑料制品成本。目前,已有研究人员对PBAT/TALC复合材料体系进行过报道^[16-18],但少有文献对TALC进行改性预处理,且对PBAT/

TALC复合材料后续吹膜成型及其薄膜性能的研究报道较少。基于此,笔者采用干法改性工艺,使用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对TALC表面处理,以改善PBAT与TALC界面相容性、减少TALC团聚,在PBAT与改性TALC熔融共混时,加入多元环氧扩链剂(ADR)以抑制PBAT树脂在高温共混过程的热降解行为,最终制备得到PBAT/TALC复合材料。研究TALC添加量对复合材料拉伸性能与微观形貌的影响,并将综合性能最佳的复合材料进行吹膜成型实验,研究薄膜的拉伸性能、抗撕裂性能、微观形貌、热力学行为以及结晶行为等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT:A400,熔体质量流动速率为4.0 g/10 min (190 °C,2.16 kg),珠海金发生物材料有限公司;
ADR:Joncryl®ADR 4468,德国BASF公司;
TALC:1.3 μm ,上海缘江化工有限公司;
KH-550:上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;
单螺杆挤出吹膜机:LSJ-20,上海科创橡塑机械设备有限公司;
微型双螺杆挤出机:WLG10A,上海新硕精密仪器有限公司;
微型注塑机:WZS05,上海新硕精密仪器有限公司;
傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27,德国Bruker公司;
电子万能试验机:WSM-2KN,长春市智能仪器设备有限公司;
差示扫描量热(DSC)仪:DISCOVER DSC250,美国TA公司;
X射线衍射(XRD)仪:Smart Lab SE,日本Rigaku

公司;

扫描电子显微镜(SEM): Verios G4 UC, 赛默飞世尔科技布尔有限公司。

1.3 试样制备

(1) TALC改性。

将一定量KH-550和无水乙醇按1:10的质量比混合均匀。称取50 g的TALC加入自制高速搅拌机中,待温度升高至110℃,将5.5 g的KH-550乙醇溶液均匀喷洒在TALC中,搅拌反应0.5 h,取出改性TALC,放置于烘箱中,110℃下干燥0.5 h,得到KH-550改性TALC,下文若无特殊说明,所涉及的TALC均为改性TALC。

(2) PBAT/TALC复合材料的制备。

将PBAT, TALC和ADR按照一定质量比投入密炼机的密炼室内,熔融共混制备PBAT/TALC复合材料,共混温度180℃,转速50 r/min,共混时间8 min。其中,ADR的加入是为了抑制PBAT熔体在高温加工过程中的热降解。将所得复合材料记为2#, 3#, 4#, 5#,各试样具体质量配比参见表1。将所得复合材料投入微型双螺杆挤出机塑化后,再由微型注塑机注塑成哑铃型拉伸样条。纯PBAT作为对比样,直接注塑为拉伸样条,记为1#。塑化和注塑条件为:微型双螺杆挤出机的上、下腔板温度均为180℃,微型注塑机储料筒温度200℃,模具温度45℃,注塑压力0.4 MPa,将制备好的试样放置于电子恒温干燥箱中待测。

表1 PBAT/TALC复合材料的配比

Tab. 1 Mass ratio of PBAT/TALC composites

Samples	PBAT	TALC	ADR
1 [#]	70	0	0
2 [#]	70	10	0.6
3 [#]	70	20	0.6
4 [#]	70	30	0.6
5 [#]	70	40	0.6

(3)薄膜的制备。

使用密炼机制备得到PBAT/TALC复合材料,再用裁刀裁切为粒料后,通过单螺杆吹膜机组挤出吹膜,经过牵引收卷后得到卷膜。螺杆转速30 r/min,各加热段温度设置为100,160,160,160℃。吹膜过程如图1所示,记薄膜牵引方向为纵向(MD),垂直于牵引方向、即吹胀方向为横向(TD)。

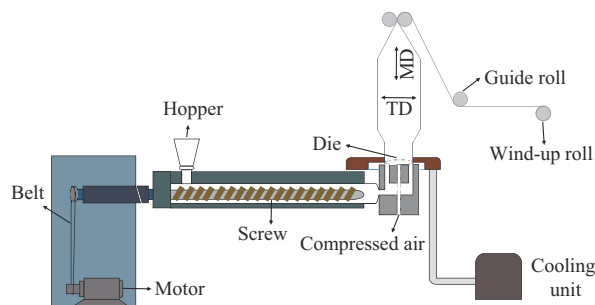


图1 吹膜过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of blown film process

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR测试

采用FTIR仪对KH-550和TALC进行FTIR分析,其中,改性TALC经过氯仿抽提8 h处理,采用溴化钾压片法制备测试样品;KH-550为液体,将其滴加在纯溴化钾压片上测试。

1.4.2 拉伸性能测试

将拉伸试样放置两天后,参照GB/T 1040.1-2006,使用万能试验机对试样进行拉伸测试。采用200 mm/min的拉伸速度测试得到试样的应力-应变曲线,获取拉伸屈服强度、拉伸断裂强度和断裂伸长率数据;采用1 mm/min的拉伸速度测试得到试样的拉伸弹性模量(即应变在0.000 5~0.002 5间的应力-应变曲线斜率)。上述每个数据为5个有效值的平均值,并给出标准差。对于应力-应变曲线中无明显屈服点的试样,参照Coplan法^[19]求取近似拉伸屈服强度值。

将薄膜试样裁剪为GB/T 1040.3-2006的2型试样(宽度×长度=15 mm×150 mm),拉伸速度为200 mm/min和1 mm/min,测试薄膜的各项拉伸性能。按照QB/T 1130-1991标准,在200 mm/min的速度下测试薄膜在MD和TD方向的直角撕裂强度。

1.4.3 SEM观察

将哑铃型试样与薄膜放置于液氮中,静置5 min后脆断,对脆断面进行喷金处理。通过SEM对断面形貌进行观察。

1.4.4 DSC测试

通过DSC仪对薄膜的熔融行为和结晶行为进行研究。称取5~8 mg试样置于坩埚中,氮气气氛中以10℃/min速率将试样从20℃升温至200℃,等温1 min,再以10℃/min速率从200℃降温至20℃。记录升温和降温曲线,从曲线中获取试样的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)、熔融焓(ΔH_m)等热力学

参数。并通过公式(1)计算试样中 PBAT 基体的结晶度。

$$X_c = \frac{|\Delta H_m|}{\omega \times |\Delta H_m^0|} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为 PBAT 基体的结晶度; ΔH_m 为 PBAT 基体熔融焓值; ω 为 PBAT 基体在试样中的质量分数; ΔH_m^0 为 PBAT 结晶度为 100% 时的理想熔融焓值, 取 $-113.9 \text{ J/g}^{[20]}$ 。在本 DSC 测试中, 规定熔融吸热值为负。

1.4.5 XRD 测试

使用广角 XRD 仪分析研究薄膜的结晶结构。测试条件: 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=0.1542 \text{ nm}$)。

2 结果与讨论

2.1 PBAT/TALC 复合材料的研究

2.1.1 FTIR 分析

对 TALC、改性 TALC、氯仿抽提 8 h 的改性 TALC 以及 KH-550 分别进行 FTIR 测试, 结果如图 2 所示。在图 2a 中, KH-550 在 2883 , 2925 cm^{-1} 和 1481 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 C—H 的对称、反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰, 1079 cm^{-1} 和 954 cm^{-1}

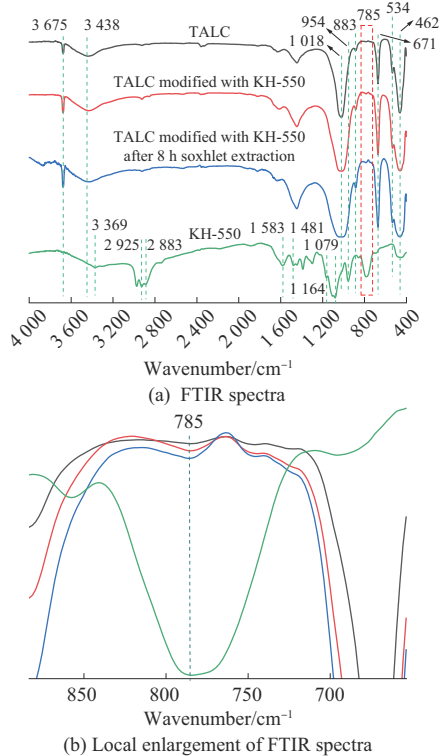


图2 TALC、改性 TALC 及 KH-550 的 FTIR 谱图及其局部放大图
Fig. 2 FTIR spectra and its local amplifications of TALC, modified TALC and KH-550

处吸收峰归属为 Si—O—C 的特征峰, 3369 cm^{-1} 和 1583 cm^{-1} 出现了 N—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 785 cm^{-1} 也为 N—H 的特征峰^[21-22]。而 TALC 在 3675 cm^{-1} 和 3438 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 O—H 的伸缩振动峰, 1018 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 534 cm^{-1} 和 883 cm^{-1} 为 Si—O—Mg 的伸缩振动峰, 462 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的特征峰^[23-24]。经过抽提的改性 TALC, 在 785 cm^{-1} 处的 N—H 特征峰仍较为明显, 表明部分 KH-550 分子通过烷氧基与 TALC 片层表面的 O—H 发生缩合反应^[25], 成功接枝在 TALC 片层表面上。

2.1.2 拉伸性能分析

图 3 给出了 1#~5# 注塑试样的典型应力-应变曲线, 表 2 给出了各组试样的拉伸性能数据。由图 3 和表 2 可知, 纯 PBAT 的断裂伸长率高达 784.8%, 但其拉伸弹性模量和拉伸屈服强度较低, 仅为 57.97 MPa 和 7.18 MPa。而随着 TALC 加入, PBAT/TALC 复合材料的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度得到明显提升, TALC 增强效果显著。如 5# 试样的拉伸弹性模量与拉伸屈服强度分别增大至 208.73 MPa 和 15.73 MPa, 比纯 PBAT 分别提升了 260.1% 和 119.1%。此外, 虽然 TALC 的加入, 使得复合材料的断裂伸长率出现降低趋势, 但其断裂伸长率仍保持在 200% 以上, 表现出均衡的强韧性能。

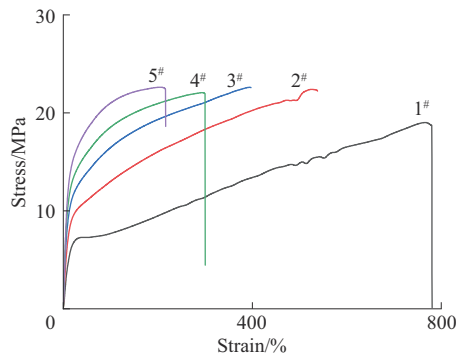


图3 PBAT/TALC 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of PBAT/TALC composites

表2 PBAT/TALC 复合材料的拉伸性能

Tab. 2 Tensile performances of PBAT/TALC composites

Samples	Tensile elastic modulus/MPa	Tensile yield strength/MPa	Tensile breaking strength/MPa	Elongation at break/%
1#	57.97±2.03	7.18±0.10	18.99±0.52	784.8±33.0
2#	72.90±11.18	10.01±0.37	21.86±1.50	542.4±26.7
3#	126.19±7.88	12.52±0.08	21.86±0.87	394.4±8.9
4#	176.59±9.07	13.83±0.44	21.93±0.67	307.0±13.7
5#	208.73±13.08	15.73±0.32	21.93±0.89	216.3±4.3

2.1.3 微观形貌表征

图4为2[#]~5[#]注塑试样断面(横断方向)的SEM照片。可以看出试样中TALC片层基本是水平嵌入PBAT基体中的,即注塑哑铃型拉伸样条时,TALC片层会随熔体沿注塑流动方向填充模具型腔,样条冷却固化后,呈现出TALC片层沿注塑充型方向均匀取向排布的微观结构。随着TALC添加量增加,复合材料中的TALC片层取向结构则变得愈加致密。

当拉伸样条沿径向受到外界拉力作用时,由于

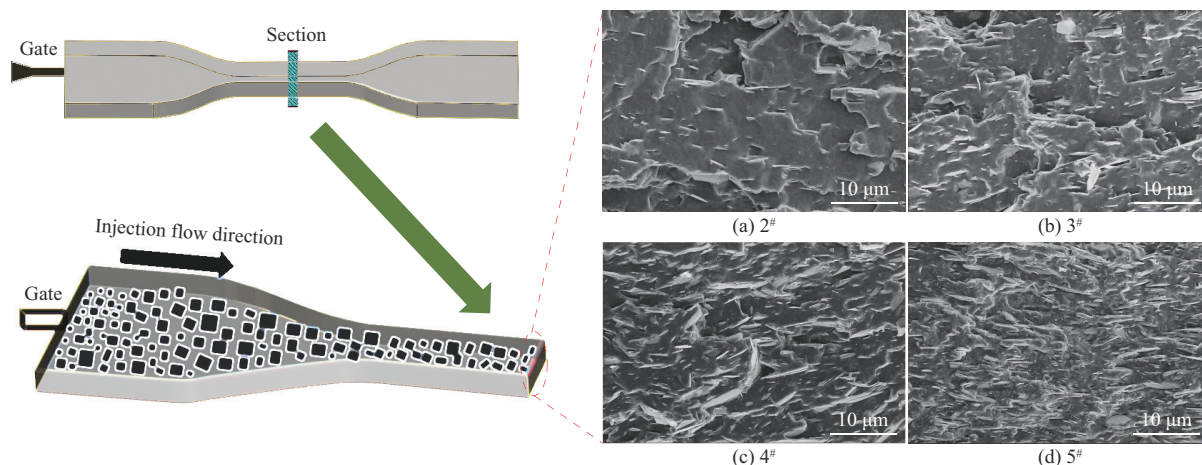


图4 PBAT/TALC复合材料淬断面及其SEM照片

Fig. 4 Section and its SEM images of PBAT/TALC composites

2.2 PBAT/TALC薄膜的结构与性能

2.2.1 吹膜稳定性评价

根据注塑试样的拉伸性能,优选5[#]复合材料进行后续吹膜成型实验,同时采用1[#]纯PBAT树脂进行对比实验。如图5所示,纯PBAT树脂在160℃下的吹膜成型性能良好,熔体离开口模后,能够稳定挤出和吹胀,不易破膜,膜泡尺寸稳定性好,但膜泡经过人字架顶部一对牵引辊的挤压作用后,所得卷膜难以开口,为后续工序带来不便。而随着TALC加入,5[#]复合材料仍然保持稳定的吹膜成型性能,同时所得卷膜开口性良好,无须额外添加开口剂。

2.2.2 薄膜拉伸性能与抗撕裂性能

表3给出了1[#]和5[#]薄膜的拉伸性能及抗撕裂性能数据。由纯PBAT制备的1[#]薄膜在MD与TD两

TALC经过KH-550改性,KH-550中的氨基基团能够与PBAT聚酯大分子链上的端羧基、端羟基和酯基形成氢键作用^[15,26],在PBAT基体与TALC片层间形成较好的界面层,内应力可有效通过PBAT基体传递给TALC片层,高刚性TALC承担部分载荷,减少PBAT基体的局部应力集中,提高复合材料的抗形变能力。此外,均匀分散在基体中的TALC片层会形成三维物理约束网络,限制PBAT大分子链及链段运动,可有效抑制基体的塑性变形倾向,进一步提高材料的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度。

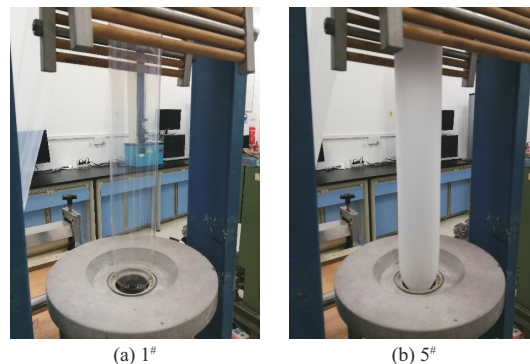


图5 1[#]与5[#]的吹膜过程照片

Fig. 5 Photos of blown film process for 1[#] and 5[#]

个方向上表现出较弱的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度,分别为60.21 MPa (MD)/50.97 MPa (TD),以及7.26 MPa (MD)/7.44 MPa (TD)。而5[#]薄膜的拉伸

表3 1[#]和5[#]薄膜试样的拉伸性能和抗撕裂性能

Tab. 3 Tensile and tear properties of 1[#] and 5[#] films

Samples		Tensile modulus/MPa	Tensile yield strength/MPa	Tensile breaking strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/(kN·m ⁻¹)
1 [#]	MD	60.21 ± 10.51	7.26 ± 0.28	20.63 ± 1.26	501.0 ± 13.2	87.35 ± 27.87
	TD	50.97 ± 4.32	7.44 ± 0.50	22.17 ± 3.06	474.5 ± 39.5	84.35 ± 5.44
5 [#]	MD	246.73 ± 20.24	12.87 ± 0.37	23.01 ± 1.34	192.4 ± 33.1	136.99 ± 5.54
	TD	171.34 ± 6.00	10.42 ± 1.10	17.46 ± 1.53	178.0 ± 11.6	113.43 ± 8.47

弹性模量和拉伸屈服强度均有较大幅度增大,其拉伸弹性模量增大至 246.73 MPa (MD)和 171.34 MPa (TD),拉伸屈服强度提高至 12.87 MPa (MD)和 10.42 MPa (TD),且断裂伸长率在 MD 和 TD 方向均大于 150%。可见,经过 TALC 填充改性的 PBAT 薄膜达到良好的强韧性能平衡。此外,5[#]薄膜的直角撕裂强度相比于 1[#]薄膜在 MD 和 TD 方向从 87.35 kN/m 和 84.35 kN/m 提升至 136.99 kN/m 和 113.43 kN/m,分别提升了 56.8%和 34.5%。

2.2.3 薄膜微观形貌

图 6 给出了 5[#]薄膜沿 MD 方向侧剖面示意图及 SEM 照片。从图 6b 可以看到,众多 TALC 片层在薄膜中是沿 MD 方向和 TD 方向进行取向和规则排列的,如图 6a 示意图所示。进一步放大薄膜某一区域,如图 6c 所示,可清晰观察到大量规则取向排列的 TALC 片层扦插入 PBAT 基体中,表现出良好的界面相容性和黏附性。TALC 片层在 MD 和 TD 方向构筑的取向结构非常有利于薄膜在上述两个方向上获得更好的增强效果。

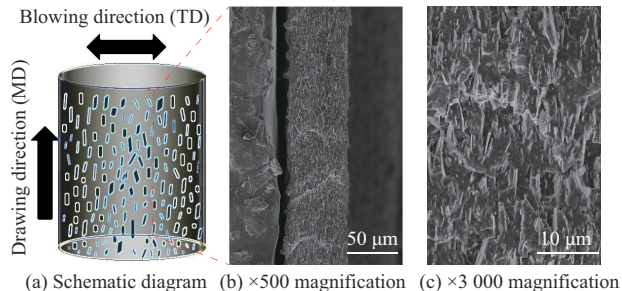


图 6 5[#]薄膜沿 MD 方向侧剖面示意图及 SEM 照片

Fig. 6 Schematic diagram and SEM images of the side section of 5[#] film along MD direction

2.2.4 薄膜熔融和结晶行为

图 7 显示了 1[#]与 5[#]薄膜的升温 DSC 曲线及随后的降温 DSC 曲线,表 4 给出了相应热力学参数。由图 7 和表 4 可见,1[#]纯 PBAT 薄膜的结晶温度 T_c 为 74.3 °C,而 5[#]薄膜中 PBAT 基体的 T_c 提高至 85.9 °C,说明 TALC 起到异相成核作用,有利于高温下 PBAT 晶核形成。类似的异相成核作用也出现在聚乙烯醇/TALC 体系的研究报道中^[27]。但 1[#]薄膜的结晶度为 12.1%,而 5[#]薄膜中 PBAT 基体结晶度减小至 9.2%,这是由于 TALC 片层填充在基体中,阻碍 PBAT 大分子链及链段运动,导致其晶体生长受限,结晶度减小。

图 8 给出了 TALC,1[#]和 5[#]薄膜的 XRD 谱图。由图 8 可见,1[#]薄膜的衍射峰分别在 16.1°, 17.5°, 20.3°, 23.1°和 24.9°,可分别归属为 PBAT 在(0 $\bar{1}$ 1), (010), ($\bar{1}$ 11), (100)和(1 $\bar{1}$ 1)晶面上的特征衍射峰^[28]。此外,1[#]薄膜的衍射峰强度较弱,说明纯 PBAT 薄膜的结晶度较低,这与其 DSC 测试结果相一致。而在加入 TALC 后,5[#]薄膜试样在 9.7°, 19.2°和 28.9°出现三个强衍射峰,分别归属于 TALC 片层(001), (002)和(003)晶面的特征衍射峰^[29]。薄膜中 TALC 片层的特征衍射峰强度比纯 TALC 粉末的衍射峰强度高出很多,这是由于 TALC 片层在 5[#]薄膜中沿 MD 和 TD

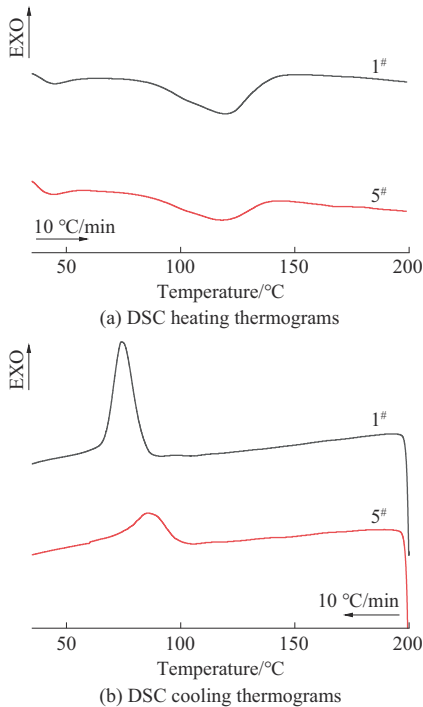


图 7 1[#]和 5[#]薄膜的升温 DSC 曲线与降温 DSC 曲线
Fig. 7 DSC heating thermograms and cooling thermograms for 1[#] and 5[#] films

表 4 1[#]和 5[#]薄膜的热力学参数

Tab. 4 Thermodynamic parameters of 1[#] and 5[#] films

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#]	120.1	74.3	13.8	12.1
5 [#]	116.8	85.9	7.8	9.2

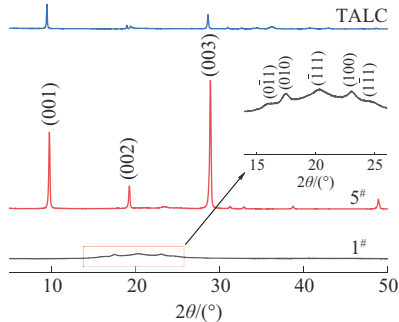


图 8 1[#]和 5[#]薄膜的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD spectra of 1[#] and 5[#] films

20.3°, 23.1°和 24.9°,可分别归属为 PBAT 在(0 $\bar{1}$ 1), (010), ($\bar{1}$ 11), (100)和(1 $\bar{1}$ 1)晶面上的特征衍射峰^[28]。此外,1[#]薄膜的衍射峰强度较弱,说明纯 PBAT 薄膜的结晶度较低,这与其 DSC 测试结果相一致。而在加入 TALC 后,5[#]薄膜试样在 9.7°, 19.2°和 28.9°出现三个强衍射峰,分别归属于 TALC 片层(001), (002)和(003)晶面的特征衍射峰^[29]。薄膜中 TALC 片层的特征衍射峰强度比纯 TALC 粉末的衍射峰强度高出很多,这是由于 TALC 片层在 5[#]薄膜中沿 MD 和 TD

方向水平排列取向而表现出各向异性所致。

3 结论

(1) FTIR 测试结果表明,经过干法处理后,KH-550 成功接枝在 TALC 片层表面,有利于后续共混复合时,PBAT/TALC 相界面相容性和黏附力的提高。

(2) PBAT/TALC 复合材料的拉伸性能结果表明,TALC 的加入对 PBAT 材料拉伸性能的增强效果显著。同时,复合材料的断裂伸长率可保持在 200% 以上,表现出更为优异的强韧平衡性能。SEM 测试结果表明,在复合材料注塑过程中,由于注塑加工场作用,驱使 TALC 片层沿熔体流动方向规则排布,在注塑样条内形成沿样条长度方向规则取向的各向异性结构,该取向结构有利于注塑样条拉伸性能的提升。

(3) 选择 5[#] 复合材料进行吹膜成型实验,并采用 1[#] 纯 PBAT 树脂进行对比实验。结果发现,1[#] 和 5[#] 材料均具有良好的吹膜成型性能,但所得 1[#] 纯 PBAT 卷膜开口性能差,给后续工序开展带来了困难。而随着 TALC 加入,5[#] 卷膜开口性改善,无须额外添加开口剂。1[#] 薄膜在 MD 与 TD 方向表现出较低的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度。而 5[#] 薄膜的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度均有较大幅度的提升,且断裂伸长率在 MD 和 TD 方向均大于 150%,表现出良好的强韧平衡性能。此外,与注塑样条中 TALC 片层的取向结构类似,TALC 片层在 5[#] 薄膜内部沿着 MD 和 TD 方向发生规则排列,形成取向结构。该取向结构有利于 PBAT/TALC 薄膜在 MD 和 TD 方向获得更好的力学增强效果。

虽然 TALC 对 PBAT 具有较好的增强改性效果,但若一味增加 TALC 的添加量,将会导致 TALC 在 PBAT 基体中大量团聚,而使材料综合性能发生劣化。因此,在后续研究中,将 TALC 维持在一个较优含量基础上,同时引入适量刚性聚合物树脂(如 PGA)与 TALC 组成双刚性增强组分体系,以期获得综合性能更优、强韧性能更好的 PBAT 改性材料。

参考文献

- [1] FLURY M, NARAYAN R. Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 30. DOI:10.1016/j.cogsc.2021.100490.
- [2] FILICIOTTO L, ROTHENBERG G. Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(1):56–72.
- [3] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. *Bioresource technology*, 2010, 101(22):8 493–8 501.
- [4] ITABANA B E, MOHANTY A K, DICK P, et al. Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) -based biocomposites: A comprehensive review[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2024, 309(12). DOI:10.1002/mame.202400179.
- [5] ARCHER E, TORRETTI M, MADBOULY S. Biodegradable polycaprolactone (PCL) based polymer and composites[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2023, 8(11):4 391–4 414.
- [6] HU C, BOURBIGOT S, DELAUNAY T, et al. Poly(isosorbide carbonate): A ‘green’ char forming agent in polybutylene succinate intumescent formulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 184. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107675.
- [7] PARK H, HE H T, YAN X, et al. PHA is not just a bioplastic! [J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 71. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2024.108320.
- [8] COLWELL J, HALLEY P, VARLEY R, et al. Self-reinforced biodegradable thermoplastic composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(4). DOI: 10.1007/s42114-024-00939-x.
- [9] ROY S, GHOSH T, ZHANG W L, et al. Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review[J]. *Food Chemistry*, 2024, 437. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.137822.
- [10] ZHENG J W, LU J W, YANG Z X, et al. Fabrication of recyclable and biodegradable PBAT vitrimer via construction of highly dynamic cross-linked network[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 219. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110602.
- [11] XUE Y H, TANG K, LIAO X Y. Preparation of modified cellulose/PBAT films and its application in food preservation[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 205. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106097.
- [12] TANG K, WANG S Z, LIU H T, et al. Manipulation of crystallization nucleation and mechanical properties of PBAT films by octadecylamine-cellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(10):4 276–4 285.
- [13] SU S, DUHME M, KOPITZKY R. Uncompatibilized PBAT/PLA blends: Manufacturability, miscibility and properties[J]. *Materials*, 2020, 13(21). DOI:10.3390/ma13214897.
- [14] SHEN J N, WANG K, MA Z, et al. Biodegradable blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and polyglycolic acid with enhanced mechanical, rheological and barrier performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43). DOI:10.1002/app.51285.
- [15] ZHOU S J, ZHANG D X, XIONG S J, et al. A high-performance and cost-effective PBAT/montmorillonite/lignin ternary composite film for sustainable production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(40):14 704–14 715.
- [16] 孙静, 黄安荣, 罗珊珊, 等. 扩链剂对 PBAT/Talc 复合材料性能影

- 响研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(8):1-6.
- SUN Jing, HUANG Anrong, LUO Shanshan, et al. Effect of chain extender on the properties of PBAT/talc composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(8):1-6.
- [17] 熊煦, 李娜, 冯潮, 等. PBAT/滑石粉复合材料的制备与性能[J]. *塑料*, 2023, 52(4):50-53, 136.
- XIONG Xu, LI Na, FENG Chao, et al. Structure and property of PBAT/talc powder composite[J]. *Plastics*, 2023, 52(4):50-53, 136.
- [18] 王从晓, 郑家欣, 赵玉印, 等. 螺杆构型对PBAT/Talc复合材料性能的影响[J]. *中国塑料*, 2023, 37(12):101-108.
- WANG Congxiao, ZHENG Jiaxin, ZHAO Yuyin, et al. Effect of screw configuration on properties of PBAT/Talc composites[J]. *China Plastics*, 2023, 37(12):101-108.
- [19] MORTON W E, HEARLE W S. Physical properties of textile fibres Fourth Edi[J]. J. W S Morton, W. E., 2008. DOI: 10.1533/9781845694425.274.
- [20] RAVATI S, BEAULIEU C, ZOLALI A M, et al. High performance materials based on a self-assembled multiple-percolated ternary blend[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(8):3 005-3 012.
- [21] SHANG X J, ZHU Y M, LI Z H. Surface modification of silicon carbide with silane coupling agent and hexadecyl iodide[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394:169-177.
- [22] WEI B G, CHANG Q, BAO C X, et al. Surface modification of filter medium particles with silane coupling agent KH550[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434:276-280.
- [23] 杨华明, 邱冠周, 王淀佐. 超细粉碎机械化学的发展[J]. *金属矿山*, 2000(9):21-24, 31.
- YANG Huaming, QIU Guanzhou, WANG Dianzuo. Development of the mechano-chemistry of super-fine crushing[J]. *Metal Mine*, 2000(9):21-24, 31.
- [24] 王敏. 滑石粉的改性研究及其对回收PP的增强增韧[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- WANG Min. Modification of talc powder and its reinforcing and toughening on recycled Polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [25] ZHU D H, NAI X Y, LAN S J, et al. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers using a silane coupling agent by dry process[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390:25-30.
- [26] XIAO X Z, LIN X L, ZHONG W, et al. Enhancement of mechanical and flame-retardant properties of PLA composites through the combined action of flexible chain segments and hydrogen bonding interactions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(35). DOI:10.1002/app.55890.
- [27] HUANG R R, ZHANG Y E, XIANG A M, et al. Crystallization behavior of polyvinyl alcohol with inorganic nucleating agent talc and regulation mechanism analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(8):3 163-3 173.
- [28] FUKUSHIMA K, WU M H, BOCCHINI S, et al. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications[J]. *Materials Science and Engineering:C*, 2012, 32(6):1 331-1 351.
- [29] KIM K J, WHITE J L. X-ray absorption, particle orientation, and rheological behavior of talc-calcite mixed-particle compounds in a polystyrene matrix[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(15):1 787-1 802.