

橡塑助剂

一种可降解 PBAT 复合材料相容剂的合成及应用

刘天祎, 梁兵*, 龙佳朋

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以扩链剂 ADR4370S 和硅烷偶联剂 KH550 为原料, 合成了一种含硅相容剂 K-ADR, 将其应用于滑石粉增强聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 中, 通过转矩流变仪制备了 PBAT 复合材料。采用 FTIR、¹HNMR、TG 对 K-ADR 进行了表征, 对 PBAT 复合材料的流变性能、力学性能、冲击断面微观形貌和元素分布进行了测试。结果表明, 当 K-ADR 的加入量为 PBAT 和滑石粉质量的 0.6% 时, PBAT 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲模量分别为 19.11 MPa、67.68 kJ/m² 和 378.36 MPa, 比纯 PBAT 滑石粉体系分别提高了 20.9%、9.9% 和 58.0%。PBAT 复合材料薄膜的水蒸气透过系数为 5.70×10^{-12} g·cm/(cm²·s·Pa), 氧气透过系数为 3.17×10^{-13} cm³·cm/(cm²·s·Pa), 分别约为 PBAT 薄膜的 2.1% 和 1.0%。

关键词: 相容剂; 合成; PBAT; 复合材料; 橡胶助剂

中图分类号: TQ314.24; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0598-07

Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer

LIU Tianyi, LIANG Bing*, LONG Jiapeng

(School of Materials Science and Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: A silicon-containing compatibilizer (K-ADR) was synthesized from chain extender ADR4370S and silane coupling agent KH550 and then applied in talcum powder reinforced poly(butylene adipate/terephthalate) (PBAT). PBAT composite was prepared by torque rheometer. K-ADR was characterized by FTIR, ¹HNMR and TG. The rheological properties, mechanical properties, microstructure of impact section and element distribution of the composites were tested. The results showed that when the amount of K-ADR was 0.6% of the mass of PBAT and talcum powder, the tensile strength, impact strength and bending modulus of the prepared PBAT composite were 19.11 MPa, 67.68 kJ/m² and 378.36 MPa, which were 20.9%, 9.9% and 58.0% higher than those of pure PBAT talcum powder system, respectively. The water vapor transmittance coefficient and oxygen transmittance coefficient of the composite PBAT film were 5.70×10^{-12} g·cm/(cm²·s·Pa) and 3.17×10^{-13} cm³·cm/(cm²·s·Pa), which were about 2.1% and 1.0% of those of pure PBAT film, respectively.

Key words: compatibilizer; synthesis; PBAT; composites; rubber additives

聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 是可再生的生物基材料, 可生物降解, 已成为当今的研究热点^[1-4]。PBAT 可以像传统塑料一样进行加工使用, 具有透明、可再生、价格低廉等优点, 但 PBAT 强度较差, 单独使用往往不能满足材料的使用性能, 从而限制其快速发展^[5-6]。

研究者常将其与聚乳酸 (PLA)^[7-10]、有机、无

机填料^[11-13]等材料进行共混来制备高性能复合材料, 但对于体系中不同材料间的界面问题处理不同。QIU 等^[14]采用熔融法制备了纳米多面体环氧聚倍硅氧烷 (POSS), 将其作为反应性相容剂制备了 PBAT/PLA 生物降解膜, 改善了 PBAT 与 PLA 基体的界面附着力, 进而改善了复合薄膜的力学性能。王冬等^[15]将扩链剂 KL-E4370 与 PLA 和 PBAT 熔融

收稿日期: 2021-07-01; 定用日期: 2021-11-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210676

基金项目: 辽宁特聘教授支持计划 (512003007021); 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目 (LQ2020010); 辽宁省博士科研启动基金指导计划 (2021-BS-184)

作者简介: 刘天祎 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 983853033@qq.com. 联系人: 梁兵 (1968—), 男, 教授, E-mail: lb1007@163.com.

共混, 制备出增容改性的 PLA/PBAT 复合材料, 随着 KL-E4370 用量的增加, PLA/PBAT 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐提高。EDILENE 等^[16]探究了扩链剂 ADR 的加入对 PBAT 以及 CaCO₃ 复合材料的影响, 采用 ADR 增强了 PBAT 与界面附着力较差的 CaCO₃ 的相容性。尽管上述研究都使 PBAT 复合材料的性能得到提升, 但只是从增容或者物理修饰的单一方面来处理增强材料与 PBAT 基体两相之间的界面问题。若能将两相之间的界面问题通过共价键的作用来解决, 将有助于进一步提高增强效果, 发挥复合材料的最大优势。因此, 着力开发高性能聚合物复合材料的关键是解决有机、无机填料的相容性, 而相容剂的研究与应用是核心^[17-20]。

本文拟采用扩链剂 ADR4370S 和硅烷偶联剂 KH550 来合成一种含硅相容剂 K-ADR, 对 K-ADR 进行表征。将其应用于滑石粉增强 PBAT 体系, 通过对其流变性能、力学性能、SEM、EDS 元素分布以及气体透过率测试来考察不同复合材料体系的性能。旨在通过共价键的作用来解决增强材料与树脂基体两相之间的界面问题, 获得高性能 PBAT 复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PBAT、扩链剂 ADR4370S, 工业级, 巴斯夫股份公司; 硅烷偶联剂 KH550、丙酮, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 滑石粉, 2500 目, 辽宁精华新材料股份有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

Nexus-470 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电公司; STA 449C 型综合热分析仪, 德国 Netzsch 公司; AscEnd™500 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; INSPECT F50 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; GT-7045-MDL 型数字冲击试验机、TCS-2000 型电脑系统拉力试验机, 高铁科技股份有限公司; DMA 850 热机械分析仪, 美国 TA 公司; XSS-300 型电脑系统转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司; XH-430P 吹膜机, 东莞锡华检测仪器有限公司。

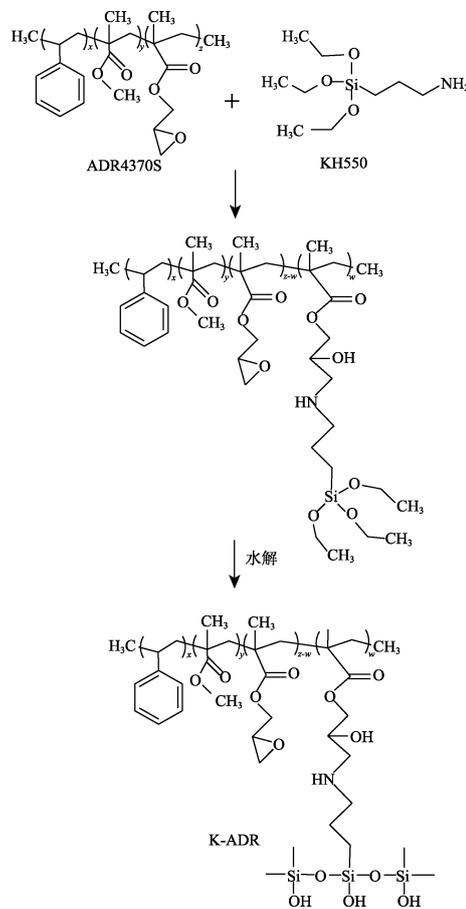
1.2 制备方法

1.2.1 K-ADR 的合成

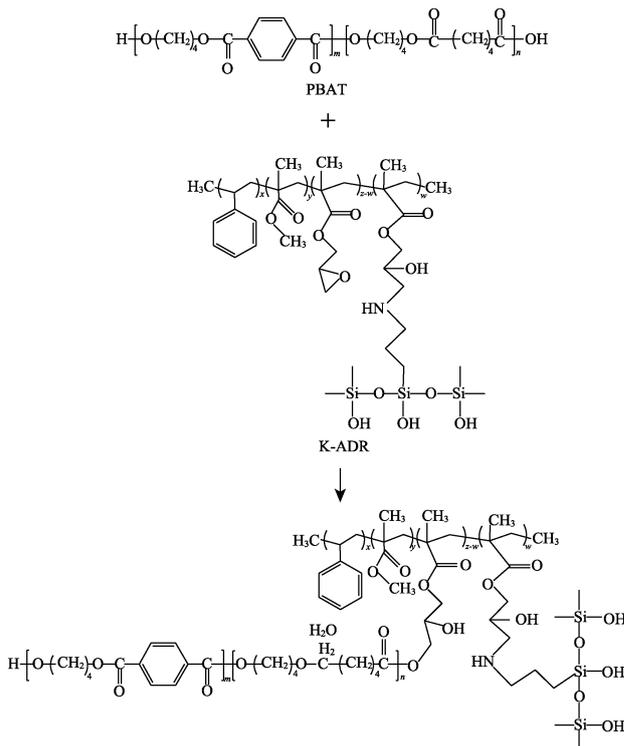
将 70 g 丙酮、5.91 g (0.87 mmol) ADR4370S 加入 100 mL 三口烧瓶中, 在转速 300 r/min 下搅拌使其溶解。接着将体系降至 10 °C, 缓慢滴加 0.53 g (2.40 mmol) KH550, 滴加完毕后在 10 °C 下保温反应 9 h; 然后过滤并用去离子水洗涤 4~6 次得白色

滤饼, 将滤饼于 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 得到 6.34 g 白色固体, 即 K-ADR, 产率 98.4%, 备用。

K-ADR 的合成路线如下所示:



K-ADR 与 PBAT 作用如下所示:



1.2.2 PBAT 复合材料的制备

将合成的相容剂 K-ADR、滑石粉加到 PBAT 中。在 140 °C 下使用转矩流变仪混料, 然后在 150 °C 下注塑成型。PBAT 复合材料共混体系原料配比见表 1。

表 1 PBAT 复合材料配方
Table 1 Formulation of PBAT composites

样品	PBAT /g	滑石粉 /g	ADR4370S /g	KH550 /g	K-ADR /g
1	600	0	0	0	0
2	600	400	0	0	0
3	600	400	6.0	0	0
4	600	400	0	6.0	0
5	600	400	0	0	6.0

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对 ADR4370S、KH550、K-ADR 进行 FTIR 测试。**TG 测试:** N₂ 气氛下, 升温速率 10 °C/min, 气流速率 50 mL/min, 使用的坩埚材质为 Al₂O₃, 测试温度范围: 40~800 °C。**¹HNMR 测试:** DMSO-*d*₆ 为溶剂, 在 500 MHz 下测试。**SEM 测试:** 将样条置于液氮中淬断, 在真空中进行表面镀金处理后进行微观形貌及元素分布观测, 场压为 20 kV, 放大倍数 500~10000。**动态热机械分析 (DMA) 测试:** 升温速率 5 °C/min, 频率为 2 Hz, 振幅 3 μm, 测试温度范围为 -60~90 °C, 测试条件: 拉伸模式, 其中, 拉伸测试按照 GB/T 1040.1—2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 样品尺寸为 164 mm×10 mm×4 mm; 缺口冲击强度按照 GB/T 1843—2008 测试, 样品尺寸为 64 mm×10 mm×6 mm; 上述所有的结果均为 5 个样本的平均值。**薄膜的制备:** 利用吹膜机制备薄膜, 温度 150 °C, 牵引速度 30 r/min。水蒸气透过系数按照 GB/T 1037—1988 测试, 在 38 °C、相对湿度 90% 恒温恒湿条件下进行。氧气透过系数按照 GB/T 1038—2000 测试, 测试条件为 0.1 MPa, 23 °C。

2 结果与讨论

2.1 K-ADR 的结构表征

2.1.1 FTIR 分析

ADR4370S、KH550 和 K-ADR 的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 对于 ADR4370S, 3100~3000 cm⁻¹ 处归属于苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1640~1625 cm⁻¹ 处归属于苯环上 C=C 键的伸缩振动吸收峰; 2926、2859、1494、1451 cm⁻¹ 处归属于—CH₂ 和—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1723 cm⁻¹ 处归属于酯基中 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 1300~1000 cm⁻¹ 处归属于酯基中 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 912 cm⁻¹ 处归属于环氧基中

C—O—C 键的伸缩振动吸收峰。KH550 在 2972、2924、2884、1476、1444、1389 cm⁻¹ 处归属于—CH₂ 和—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1091 cm⁻¹ 处为 Si—O 键的伸缩振动吸收峰。在 K-ADR 的 FTIR 谱图中, 除了具有两种物质的特征峰外, 还出现了 3 个新的特征峰, 分别位于 3378、1664 和 1081 cm⁻¹ (较宽) 处。其中, 3378 和 1664 cm⁻¹ 分别归属于 N—H 键的对称伸缩振动吸收峰和面内弯曲振动吸收峰, 1081 cm⁻¹ 处为 C—OH 的伸缩振动吸收峰。初步证实目标产物 K-ADR 合成成功。

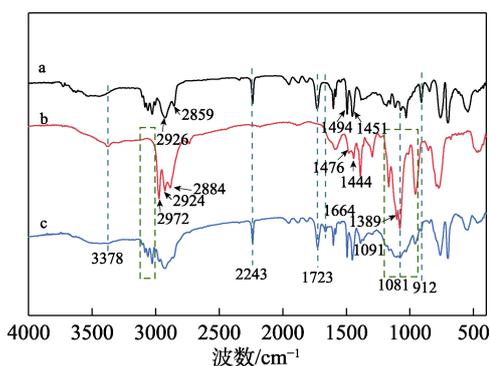


图 1 ADR4370S (a)、KH550 (b)、K-ADR (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of ADR4370S (a), KH550 (b) and K-ADR (c)

2.1.2 K-ADR 的 ¹HNMR 分析

通过 ¹HNMR 对 K-ADR 进行了进一步表征, 结果见图 2。从图 2 可见, δ=2.50 为 DMSO-*d*₆ 的溶剂峰, δ=1.03~1.24 范围内的多重峰对应于—CH₃ 上氢原子的质子峰, δ=3.32 对应于 ADR4370S 中 O—CH₃ 上氢原子的质子峰, δ=7.03~7.31 之间出现的多重峰为苯环中氢原子的质子峰, δ=6.64~6.86 出现的峰为硅羟基上的氢原子的质子峰, δ=3.73 处归属于—NH 上氢原子的质子峰, —NH 是 ADR4370S 与 KH550 通过化学键断裂重新键合形成的。这与设计结构 K-ADR 基本吻合, 结合 FTIR 进一步证明合成结构与目标产物的结构相符。

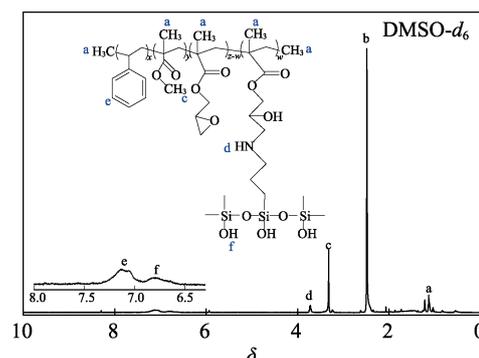


图 2 K-ADR 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectrum of K-ADR

2.1.3 K-ADR 的 TG 分析

ADR4370S 和 K-ADR 的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, ADR4370S 的热失重阶段主要为 382~492 °C, K-ADR 的热失重主要为 212~382 °C 和 382~492 °C 两个阶段。两者在 212 °C 都具有较好的热稳定性, 完全满足复合材料熔融共混制备条件。K-ADR 在 212~382 °C 之间的热失重主要归因于分子间缔合羟基的分解, 而两者在 382~492 °C 为高分子碳链的热降解, 两种物质的最大热分解温度也发生在此阶段。不同的是 K-ADR 在 800 °C 的热解残余量比 ADR4370S 的热解残余量略高, 这主要是由于 KH550 的存在所致。因此, 可证实 K-ADR 基本合成。

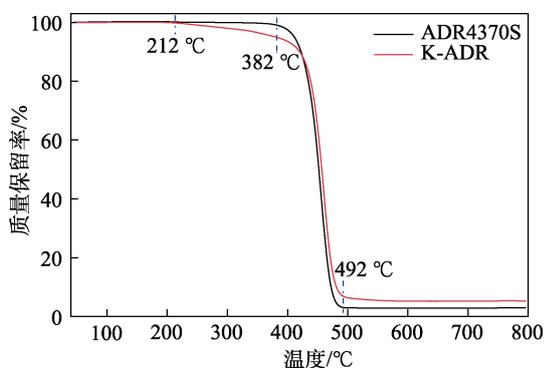


图 3 ADR4370S 和 K-ADR 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of ADR4370S and K-ADR

2.2 PBAT 复合材料的性能

2.2.1 PBAT 复合材料的流变性能

样品 2~5 熔融共混体系扭矩曲线及扭矩峰值如图 4 所示。

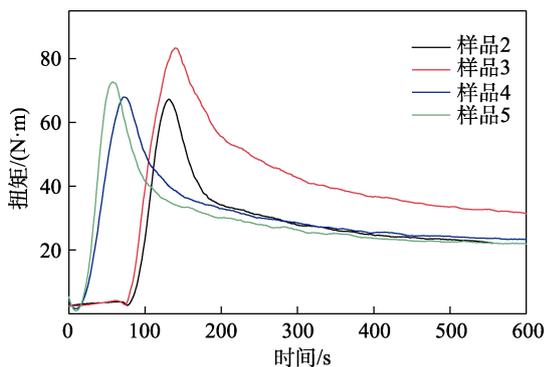


图 4 PBAT 复合材料的扭矩曲线
Fig. 4 Torque curves of PBAT composites

由图 4 可知, 样品 3 有最大扭矩值, 且达到最大扭矩时间最长 (139.5 s), 这主要是因为滑石粉加入共混物体系中后, 转子受到来自 PBAT 和滑石粉混合物的阻力。扩链剂 K-ADR 的引入使 PBAT 分子链主链变长、相对分子质量变大以及支化程度增加; PBAT 主链变长导致和滑石粉两相结构发生变化,

更高的表面自由能导致热力学性能更加稳定; 同时支化程度增加, 在转矩时需要完成的链段协同作用就越多, 分子间缠结严重, 表现为扭矩急剧上升^[16]。与样品 3 相比, 其他 3 组样品的最大扭矩减小, 达到最大扭矩所用时间减少。KH550 的加入使样品 4 明显缩短了达到最大扭矩所用时间, 这主要是因为 KH550 对无机填料滑石粉的表面修饰作用使滑石粉与 PBAT 两相间有较好的相容性, 减小了共混体系中两者之间的阻力, 改善了材料的加工性能^[21]; K-ADR 的加入使样品 5 (K-ADR 的加入量为 PBAT 和滑石粉质量的 0.6%) 比样品 4 有效降低了最大扭矩 (由 83.1 N·m 下降到 72.6 N·m), 在达到和 PBAT 有效接枝的基础上减少了 PBAT 和滑石粉间阻力, 表现为最大扭矩降低。与样品 2 相比, 样品 5 减少了达到最大扭矩所用时间 (由 131.1 s 减少到 56.9 s), 说明 K-ADR 增加了 PBAT 和滑石粉之间的界面相容性。综上, K-ADR 的加入在保证 PBAT 与滑石粉两相良好界面的同时, 赋予样品具有最大的平衡扭矩。

图 5 为 PBAT 复合材料的损耗因子 ($\tan\delta$)-温度谱图。

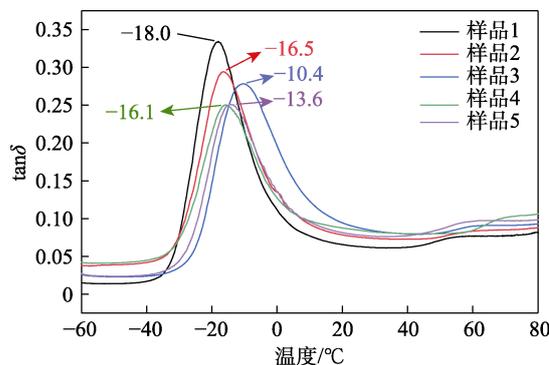


图 5 PBAT 复合材料的 DMA 曲线
Fig. 5 DMA curves of PBAT composites

样品中分别有两个内耗峰, 其中样品 1~5 对应的玻璃化转变温度 (T_g) 归属于柔性链段 (聚己二酸丁二醇酯)^[22]。样品 2 的内耗峰 $T_g = -16.5$ °C, 较样品 1 的 T_g 的内耗峰提高了 1.5 °C, 说明滑石粉阻碍了 PBAT 分子链柔性部分的运动, 降低了 PBAT 分子链的柔性, 增加了 PBAT 分子链间的位垒, 故 T_g 升高。样品 3 的内耗峰 $T_g = -10.4$ °C, 与样品 1 和样品 2 的 T_g 相比, 分别提高了 7.6 和 6.1 °C, 样品 3 曲线的柔性链段的内耗峰向高温方向移动, 峰型变宽。因为 ADR4370S 上的环氧基可以和 PBAT 中的聚乙二酸丁二醇酯部分的羧基反应, 增加 PBAT 基体中柔性部分的交联度, 同时增加了主链长度, 比相对分子质量小的短链, 其更容易和滑石粉相容形成半径更小的胶束, 这将带来更大的表面自由能,

从而使体系的熵减小,故样品 3 较样品 1 的 T_g 提高最为明显。样品 4 的内耗峰 $T_g = -16.1\text{ }^\circ\text{C}$, 与样品 2 相比,其 T_g 略微降低,说明 KH550 可以在一定程度上改善滑石粉和 PBAT 的界面问题,降低体系的空间位阻。样品 5 的内耗峰 $T_g = -13.6\text{ }^\circ\text{C}$, 比样品 2 的 T_g 升高了 $2.9\text{ }^\circ\text{C}$, 和样品 3 的 T_g 升高原理相同, K-ADR 存在的大量环氧基与 PBAT 反应导致 T_g 升高;其 T_g 比样品 3 的低了 $3.2\text{ }^\circ\text{C}$, 一方面是添加了 K-ADR 的样品 5 中环氧基团的相对含量低于样品 3, 另一方面 K-ADR 中的硅烷成分可以改善 PBAT 和滑石粉间的相容性。因此, K-ADR 可以在提高 PBAT 交联度的同时改善 PBAT 和滑石粉之间的相容性, K-ADR 的加入极大程度上改善了 PBAT/滑石粉体系的可加工性能^[23]。

2.2.2 PBAT 复合材料力学性能

PBAT 复合材料的力学性能测试如图 6 所示。

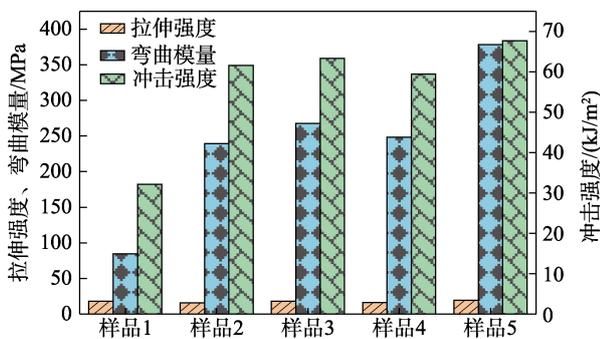


图 6 样品的力学性能

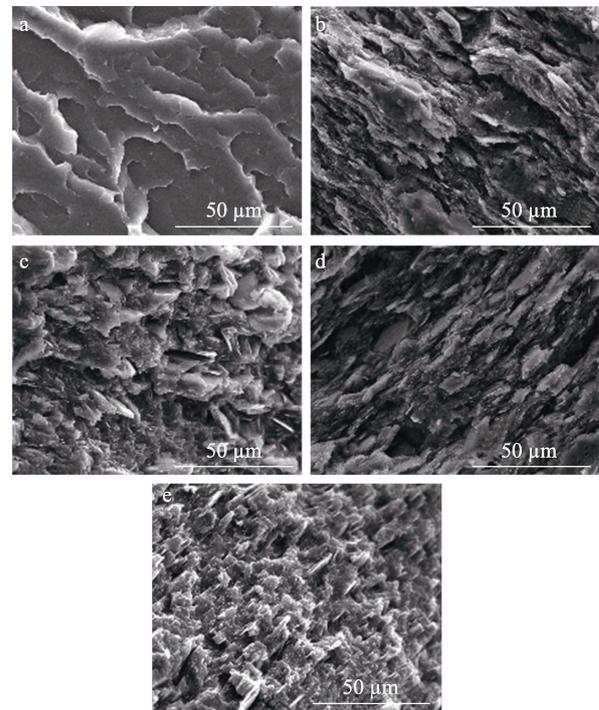
Fig. 6 Mechanical properties of samples

由图 6 可知, PBAT 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲模量表现出相同的变化趋势。复合材料与 PBAT (样品 1) 对比, 复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲模量均有所变化。对比样品 4 与样品 2 可知, KH550 对滑石粉能够起到一定的表面修饰作用, 使滑石粉与 PBAT 之间的界面问题得到改善, 表现为力学性能提升。样品 3 相对于样品 2, 强度得到改善, ADR4370S 作为扩链剂使 PBAT 的交联网络更加密集, 这一发现已被证实^[22]。通过测试发现, 样品 5 有最大的拉伸强度、冲击强度和弯曲模量, 分别为 19.11 MPa 、 67.68 kJ/m^2 和 378.36 MPa , 比样品 2 分别提高了 20.9% 、 9.9% 和 58.0% , 比纯 PBAT 滑石粉体系分别提高了 5.3% 、 110.7% 和 346.7% , 而文献[16]添加扩链剂后的 PBAT/ CaCO_3 体系的拉伸强度为纯样的 79.59% , 本研究制备的 PBAT 复合材料性能较其有明显提升。这主要归因于 K-ADR 相容剂的加入使无机补强填料滑石粉在有机 PBAT 基体中得到均匀分散, 且 K-ADR 中硅烷与滑石粉之间的次价键作用以及 K-ADR 对 PBAT 的扩链作用使复合体系中交联点增加。合成的相容剂

K-ADR 可提升滑石粉和 PBAT 之间的相容性。

2.2.3 PBAT 复合材料冲击断面 SEM 和元素分布表征

样品 1~5 的冲击断面 SEM 图如图 7 所示。



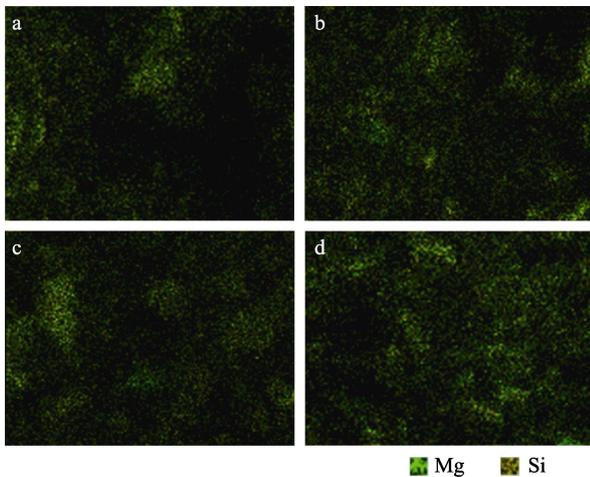
a—样品 1; b—样品 2; c—样品 3; d—样品 4; e—样品 5

图 7 PBAT 复合材料冲击断面 SEM 图

Fig. 7 SEM images of impact section of PBAT composites

从图 7a 可以看出, 纯 PBAT 的冲击断面表面光滑, 且断面整齐, 趋向于脆性断裂, 材料自身性能表现为强度差。从图 7b 可以发现, 样品 2 的冲击断面表面有块状材料填充但不均匀、断面相对平整, 这是因为, 滑石粉和 PBAT 间存在明显界面, 尽管滑石粉能够填充 PBAT, 但滑石粉团聚严重, 从而产生新的缺陷, 材料也趋向于脆性断裂, 与 PBAT 的力学性能相比, 其拉伸强度下降。在图 7c 中, 样品 3 断面表面分布着不均匀的大小不一的窝状结构, 趋向于韧性断裂, 表明 PBAT 与滑石粉之间的界面问题得到一定改善, 但并未良好浸润, 说明了 ADR4370S 只起到了原位增容的作用, 包裹滑石粉起到部分增强的作用, 不能作为增容剂解决滑石粉在 PBAT 中的分散问题。与样品 2 相比, 样品 3 的拉伸性能上升, 在添加了质量分数为 40% 滑石粉的情况下, 接近 PBAT 的拉伸性能。从图 7d 可见, 样品 4 冲击断面比样品 3 的窝状结构相对均匀, 说明 KH550 的引入使滑石粉在 PBAT 中的分散程度得到改善, 但其力学性能与样品 2 相比提升不大。当加入 K-ADR 后, 样品 5 断面粗糙, 表现为明显的韧性断裂, 而且表面分布着大量细小窝状结构, 说明滑石粉在该体系中分散得更好, 与 PBAT 界面相容性更好, 因而该样品比其他样品有更好的力学性能。

同时, 为了有效验证滑石粉在不同助剂作用下在 PBAT 中的分散情况, 采用 EDS 对冲击断面进行了元素分布分析, 结果如图 8 所示。



a—样品 2; b—样品 3; c—样品 4; d—样品 5

图 8 PBAT 复合材料冲击断面的 EDS 谱图

Fig. 8 EDS spectra of impact section of PBAT composites

从图 8 可以看出, 滑石粉的主要成分是水合偏硅酸镁, 从元素 Mg 和 Si 分布情况进一步直观地佐证了 SEM 的分析。其中, 图 8d 对应样品 5 里 Mg 和 Si 的分布情况相同, 比其他组分样品分布得更为均匀。进一步证实在 K-ADR 的作用下, 滑石粉在 PBAT 中的分散性更好, 这也是使材料力学性能提高的主要原因。

2.2.4 PBAT 复合材料的气体阻隔性

气体通过聚合物主要经历两个过程: 一是气体分子在聚合物基体表面的吸附和溶解, 二是气体分子在聚合物基体内的扩散^[24]。样品 1 和样品 5 薄膜的水蒸气透过系数 (WVP) 分别为 2.70×10^{-10} 和 $5.70 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 样品 5 薄膜的 WVP 约为样品 1 薄膜的 2.1%, 与文献[24]相比有一定优势。这是因为, 当水蒸气在薄膜中扩散时, 由于 K-ADR 和 PBAT 的端羧基反应, 使水蒸气在 PBAT 复合材料薄膜表面的溶解度系数下降, 从而降低其扩散到复合膜内部的水气; 当水气向 PBAT 复合材料薄膜内部扩散时, 聚合物中水分子的浓度够高且存在微孔时, 水分子通常以二、三、四甚至五分子团簇的形式迁移^[14], 阻隔性的变化一方面取决于基体分子链的状态, K-ADR 可以增加 PBAT 的交联度, 使其达到一种支化交联的状态。另一方面取决于无机填料在基体内的分散情况, K-ADR 解决了基体中填料的不均匀分散问题, 同时填料滑石粉的层状结构有助于阻隔性的提升, 水蒸气阻隔性有大幅提升。样品 1 薄膜的氧气透过系数 (OP) 为 $3.10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。而样品 5 薄膜的 OP 为 3.17×10^{-13}

$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 约为样品 1 的 1.0%。这是由于当 O_2 在薄膜中扩散时, 由于气体分子在膜内的扩散过程与扩散路径有关, 在基体内设置 O_2 分子的障碍物可降低其扩散系数^[12]。当 O_2 分子在 PBAT 中扩散时, 一方面 K-ADR 增加了 PBAT 的交联度可以降低其扩散系数, 另一方面解决了滑石粉在 PBAT 中的分散问题。所以, 可以在 PBAT 中构建完整的片层屏障, 增加了 O_2 在 PBAT 中扩散路径, O_2 阻隔性有大幅提升。

3 结论

(1) 以 ADR4370S 和 KH550 为原料制备了 K-ADR, 并采用 FTIR、¹HNMR 和 TG 对 K-ADR 的结构进行了表征, 结果表明, K-ADR 被成功制备, 产率为 98.4%。

(2) 当滑石粉添加质量为体系质量的 40% 时, 复合材料 (样品 5) 的拉伸强度、冲击强度和弯曲模量比样品 2 分别提高了 20.9%、9.9% 和 58.0%; 并对样品冲击断面进行了 SEM 和 EDS 分析, 结果表明, 加入 K-ADR 后, 复合材料发生韧性断裂, 说明滑石粉与 PBAT 的界面相容性得到明显改善, 滑石粉分散程度更加均匀。

(3) 当 K-ADR 加入复合材料后, 复合材料薄膜的气体阻隔性提高, 其水蒸气透过系数为 $5.70 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、氧气透过系数为 $3.17 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 分别约为 PBAT 薄膜的 2.1% 和 1.0%。

参考文献:

- [1] CARDOSO P H M, COUTINHO R R T P, DRUMMOND F R, *et al.* Evaluation of printing parameters on porosity and mechanical properties of 3D printed PLA/PBAT blend parts[J]. *Macromolecular Symposia*, 2020, 394(1): 1321-1335.
- [2] PAVON C, ALDAS M, ROSA R H, *et al.* Improvement of PBAT processability and mechanical performance by blending with pine resin derivatives for injection moulding rigid packaging with enhanced hydrophobicity[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2891-2902.
- [3] MARINA F C A, MATHIAS S, ANA R M. Toward greener polymeric blends: Study of PBAT/thermoplastic whey protein isolate/beeswax blends[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(10): 2131-2143.
- [4] FILIPE V F, IVANEI F P, MARIANO L S C, *et al.* Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(8): 3351-3360.
- [5] SHI V S, JONG W R. Effects of poly(butylene adipate-co-terephthalate) coating on the water resistant, mechanical, and antibacterial properties of kraft paper[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 123: 153-159.
- [6] HUANG F F, WU L B, LI B G. Sulfonated biodegradable PBAT copolyesters with improved gas barrier properties and excellent water dispersibility: From synthesis to structure-property[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 182: 109391-109403.