

# PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能、热性能和流变性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.005

刘文勇 刘圣恭 王志杰  
周欣 戴炳丰 杨明明  
曾广胜

湖南工业大学  
先进包装材料与技术湖南省  
重点实验室  
湖南 株洲 412007

**摘要:**以聚乳酸(PLA)为基材,己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯共聚物(PBAT)为增韧剂,纳米SiO<sub>2</sub>为增强剂,采用熔融共混法制备了PLA/PBAT/纳米SiO<sub>2</sub>复合材料;研究了纳米SiO<sub>2</sub>不同含量对复合材料力学性能、热性能和流变性能的影响。研究表明:随纳米SiO<sub>2</sub>含量的增加,复合材料弯曲强度和拉伸强度均先增大后减小,其中,当纳米SiO<sub>2</sub>质量为2份时,其力学性能最优,弯曲强度和拉伸强度分别提高了17.17%和14.67%;随纳米SiO<sub>2</sub>含量的增加,复合材料初始分解温度和半寿温度分别升高5~8℃和8~10℃,玻璃化转变温度 $T_g$ 和熔融温度 $T_m$ 分别升高1~3℃和3~6℃,复合材料热稳定性提高;在3种不同温度(155, 160, 165℃)下,添加纳米SiO<sub>2</sub>的复合材料剪切黏度比未添加纳米SiO<sub>2</sub>的大,且二者剪切黏度之差随温度升高而减小,说明其分子间作用力随温度升高而减弱,复合材料可以在155~165℃下进行加工;复合材料为假塑性流体,且随温度升高流动指数 $n$ 逐渐增大、稠度系数 $K$ 逐渐减小,复合材料假塑性减弱,流动性改善。

**关键词:**聚乳酸; 纳米SiO<sub>2</sub>; 力学性能; 热性能; 流变性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)03-0034-08

## 1 研究背景

高分子材料的广泛使用为人们生活提供了很大的便利,但是,许多高分子材料不可降解,对生态环境造成了严重污染<sup>[1]</sup>。因此,可降解高分子材料成为高分子材料领域的研究热点<sup>[2-3]</sup>。其中,聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)因其原料来源可再生、生物降解性和相容性优异而备受关注。然而,PLA存在韧性差、耐热性较差等缺点,使其在实际使用过程中无法媲美传统高分子材料,从而极大地限制了其在许

多领域中的应用<sup>[4-5]</sup>。因此,有必要对PLA进行改性,拓宽其应用范围。

一般常用的改性方法有物理改性和化学改性等<sup>[6-7]</sup>,其中物理共混是一种简单有效的改性方法。在物理共混中,通常选用纳米粒子制备聚乳酸纳米复合材料<sup>[8-9]</sup>,可以有效改善PLA的力学性能、热性能。其中,纳米SiO<sub>2</sub>因其比表面积大、表面吸附力强、分散性能好等优异性能,而广泛应用于高分子材料的增强改性<sup>[10-11]</sup>。将PLA与纳米SiO<sub>2</sub>熔融共混制备PLA基纳米复合材料,可以提高PLA的各项性能<sup>[12-13]</sup>。

收稿日期: 2018-03-11

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ2088), 湖南省重点研发计划基金资助项目(2016SK2077), 湖南省教育厅创新平台开放基金资助项目(15k034)

作者简介: 刘文勇(1979-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事环境友好高分子材料方面的研究, E-mail: lwy@iccas.ac.cn

此外, PLA 因脆性大通常需要增韧, 常用的增韧方法主要有共聚和共混改性<sup>[14]</sup>。相对于共聚, 共混改性具有操作简单、生产成本低等优势。舒友<sup>[15]</sup>和顾书英<sup>[16]</sup>等采用熔融共混法制备复合材料, 研究表明, 己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯共聚物 (poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯 (poly(butylenes succinate), PBS) 和聚甲基乙撑碳酸酯 (poly(propylene carbonate), PPC) 均能改善 PLA 的韧性, 其中, PBAT 对 PLA 的增韧效果最为显著, 复合材料冲击强度和断裂伸长率随 PBAT 含量的增加而改善。PBAT 是以己二酸、对苯二甲酸和丁二醇为原料, 通过直接酯化或酯交换聚合制备的脂肪族-芳香族共聚酯。所以, 它既具有良好的柔韧性, 又具有一定的强度和热稳定性。

虽然国内外已有较多关于 PLA 基纳米复合材料的文献报道<sup>[17-20]</sup>, 然而, 大多数文献采用化学改性方法进行研究, 通常成本较高、时间较长, 且不利于生态环境。另外, 对 PLA 基纳米复合材料流变性能的研究也较少。因此, 本文选用 PBAT 改善 PLA 的韧性, 选用纳米 SiO<sub>2</sub> 增强 PLA 的力学性能, 采用熔融共混法制备 PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料, 分析纳米 SiO<sub>2</sub> 含量对复合材料力学性能、热性能和流变性能的影响, 以期为工业生产 PLA 基生物可降解材料提供一定的参考。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料与仪器

聚乳酸 (REVODE201), 注塑级, 浙江海正生物材料股份有限公司。

己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯共聚物 (Ecoflex F Blend C1200), 注塑级, 巴斯夫 (中国) 有限公司。

纳米 SiO<sub>2</sub> (GRADE HL-200), 分析纯, 广州吉必盛科技实业有限公司。

硅烷偶联剂 (KH-550), 分析纯, 南京曙光化工集团有限公司。

同向双螺杆挤出机 (CTE-35), 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司。

塑料注射成型机 (HTF90W1), 宁波海天集团股份有限公司。

微机控制电子万能试验机 (CMT-4104), 深圳市新三思材料检测有限公司。

悬臂梁冲击机 (550J-2), 深圳万测实验设备有

限公司。

差示扫描量热仪 (Q20)、热重分析仪 (Q50), 美国 TA 仪器公司。

场发射扫描电子显微镜 (JSM 6700F), 日本电子株式会社。

毛细管流变仪 (RH7-D), 英国 Malvern 公司。

### 2.2 PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备

将 PLA、PBAT 及纳米 SiO<sub>2</sub> 于真空干燥箱中 60 °C 下干燥 24 h; 分别按照表 1 所示的配比称量上述原料, 并分别标号 0~5 号; 将预混好的 PLA/PBAT 均匀混合物加入到高速混合机中, 并把质量为 0.5 份的硅烷偶联剂 KH-550 均匀加入, 混合 5 min 后再将纳米 SiO<sub>2</sub> 分多次均匀加入, 每次混合 5 min, 最后将混合物取出。将上述均匀混合物挤出造粒, 主机频率设定为 5 Hz, 喂料频率设定为 2 Hz, 切粒机速率设定为 160 r/min, 挤出过程温度范围为 145~160 °C; 然后注塑成型, 温度范围为 150~160 °C; 室温下静置 48 h 以上后, 进行复合材料力学性能、热性能、流变性能测试和分析。

表 1 各样品组分的配比

Table 1 The ratio of the components of various samples

样品 编号	组分的质量配比 / 份			
	PLA	PBAT	nano-SiO <sub>2</sub>	KH-550
0	100	20	0	0.5
1	100	20	1	0.5
2	100	20	2	0.5
3	100	20	3	0.5
4	100	20	4	0.5
5	100	20	5	0.5

### 2.3 性能测试与表征

#### 2.3.1 力学性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》测试, 拉伸速率为 50 mm/min; 弯曲性能按照 GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》测试, 压头速率为 2 mm/min; 悬臂梁冲击性能按照 GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》测试。每组至少测试 5 个试样, 取其平均值。

#### 2.3.2 热性能测试

热重分析 (thermo-gravimetric analysis, TG), 控制升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 20~500 °C。差示扫描量热分析 (differential scanning calorimetry, DSC), 以 10 °C/min 的速率从室温升至 180 °C, 恒温 10 min 消除热历史; 然后以 10 °C/min 的速率降温至 15 °C; 再以相同的升温速率升温

至 180 ℃, 记录第二次升温曲线。热性能测试在氮气氛围下进行, 氮气流速为 50 mL/min。

### 2.3.3 扫描电镜测试

样品在液氮中骤冷, 然后淬断。测试之前, 样品进行真空喷金。测试在 5 kV 的加速电压下进行, 放大倍数为 25 000 倍。

### 2.3.4 流变性能测试

研究高分子材料的流变性能, 有助于了解和确定高分子材料的加工特性、加工条件, 从而制取性能最佳的产品。采用 RH7-D 型毛细管流变仪, 毛细管流变口模直径为 1 mm, 长径比为 16:1。测试温度分别设定为 150, 155, 160, 165 ℃。

剪切应力按下式计算:

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta P}{2L}$$

式中:  $R$  为毛细管半径, cm;

$L$  为毛细管长度, cm;

$\Delta P$  为毛细管两端的压差, Pa。

剪切速率按下式计算:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

式中  $Q$  为熔体体积流量,  $\text{cm}^3/\text{s}$ 。

剪切黏度按下式计算:

$$\eta_a = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{8QL}$$

恒温恒压下, 流动指数定义为

$$n = \frac{d(\lg \tau)}{d(\lg \dot{\gamma})}$$

假塑性流体剪切黏度和剪切速率的关系可用幂律方程表示, 即

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

式中:  $K$  为稠度系数,  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ;

$n$  为流动指数。

可由  $\lg \eta_a$  与  $\lg \dot{\gamma}$  的关系曲线得到  $n$  和  $K$  的值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 力学性能分析

选用硅烷偶联剂 KH-550 制备 PLA/PBAT/ 纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料, 纳米  $\text{SiO}_2$  含量不同的 PLA/PBAT/ 纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料的力学性能如表 2 所示。从表 2 可知, 随着纳米  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 复合材料的冲击强度、

弯曲强度和拉伸强度均先增大后减小。当纳米  $\text{SiO}_2$  质量份数为 2 时, 其冲击强度和拉伸强度分别达到最大值 4.228  $\text{kJ}/\text{m}^2$ 、53.624 MPa。当纳米  $\text{SiO}_2$  质量份数为 3 时, 其弯曲强度达到最大值 64.607 MPa。由此可知, 当纳米  $\text{SiO}_2$  质量份数为 2 时, PLA/PBAT/ 纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料的综合力学性能最好, 其弯曲强度和拉伸强度比未添加纳米  $\text{SiO}_2$  时分别提高了 17.17% 和 14.67%。

表 2 纳米  $\text{SiO}_2$  含量不同的复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of composites with different contents of nano- $\text{SiO}_2$

纳米 $\text{SiO}_2$ 质量份数	冲击强度 / ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa
0	4.202	54.422	46.763
1	4.218	62.992	47.369
2	4.228	63.764	53.624
3	4.052	64.607	47.967
4	3.837	58.337	40.477
5	3.810	50.544	37.003

硅烷偶联剂 KH-550 分子结构中含有乙氧基和氨基。乙氧基首先水解形成羟基, 与纳米  $\text{SiO}_2$  表面存在的羟基生成氢键或脱水成醚键; 而氨基易与 PLA 的端羧基反应, 从而可以将两者牢固地结合起来, 更好地改善纳米  $\text{SiO}_2$  在 PLA 基体中的分散情况<sup>[21]</sup>。另外, 硅烷偶联剂 KH-550 的作用使纳米  $\text{SiO}_2$  和 PLA 基体之间形成界面层, 增强了它们之间的黏合强度, 提高了复合材料的性能。已有的研究结果<sup>[16, 22]</sup>表明, 偶联剂可以改善无机纳米增强材料在聚合物基体中的分散性。

随着纳米  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 复合材料的力学性能先升后降, 可能是由于纳米  $\text{SiO}_2$  被偶联剂改性后, 表面接上了较多的官能团, 使纳米  $\text{SiO}_2$  表现出一定的亲油性, 更容易自发地分散在 PLA 基体中<sup>[23]</sup>, 使复合材料的力学性能得到提高。然而, 如果纳米  $\text{SiO}_2$  含量过大, 会产生较强的相互作用而发生团聚现象<sup>[24]</sup> (参见图 3 的 SEM 照片); 纳米  $\text{SiO}_2$  在复合材料中形成的团聚体可能会成为应力集中点, 相界面的黏结情况会逐渐变差, 这必然会影响到复合材料的力学性能, 因此力学性能呈现下降的趋势。

### 3.2 热性能分析

图 1 为纳米  $\text{SiO}_2$  含量不同的 PLA/PBAT/ 纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料的 TG 曲线。由图可知, 复合材料试样均为一步热分解过程, 其初始分解温度在 225 ℃ 左右, 失重 5% 温度在 276 ℃ 左右, 失重 50% 温度 (半寿温

度) 在 340 °C 左右。随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合材料的初始分解温度和半寿温度分别比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料升高 5~8 °C 和 8~10 °C, 可能原因是分解阶段纳米 SiO<sub>2</sub> 的热绝缘效应和纳米 SiO<sub>2</sub> 与 PLA 之间的相互作用。所制备的 PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料热稳定性有所改善, 复合材料可以在较高温度下使用。

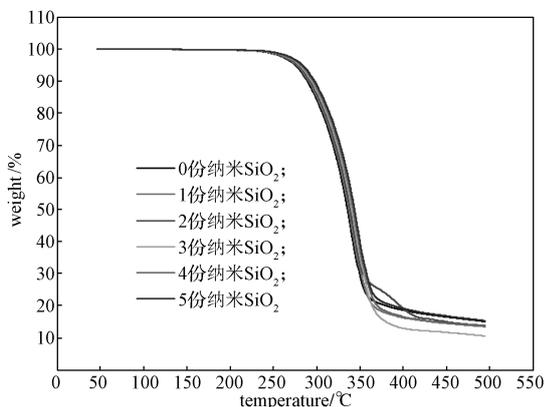


图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量不同的复合材料 TG 曲线  
Fig. 1 TG curves of composites with different contents of nano-SiO<sub>2</sub>

纳米 SiO<sub>2</sub> 加入 PLA 基体中会提高复合材料的热稳定性, 这是由于纳米 SiO<sub>2</sub> 的热分解温度高, 且纳米 SiO<sub>2</sub> 与 PLA 基体之间的相互作用, 限制了 PLA 分子链的热运动, 纳米 SiO<sub>2</sub> 和 PLA 基体之间形成微观界面, 存在于微观界面上的物理缠绕或分子间作用力比较强, 两者之间形成稳固的网络, 使其结合紧密, 从而分子链的运动受到束缚, 提高了复合材料体系发生热分解所需的能量<sup>[25]</sup>。

纳米 SiO<sub>2</sub> 含量不同的 PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的 DSC 曲线如图 2 所示。

由图 2 可知, 添加和未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料在升温过程中的热行为相似, 复合材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 在 60 °C 附近。添加了纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料的  $T_g$  增大了 1~3 °C, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入使复合材料的  $T_g$  得到小幅度的升高, 说明大分子链段的初始运动随纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入而变得困难。复合材料的熔融温度 ( $T_m$ ) 为 140~150 °C, 且随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加  $T_m$  增大 3~6 °C。随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合材料的玻璃化转变温度和熔融温度都有小幅度的升高, 这可能是由于纳米 SiO<sub>2</sub> 与 PLA 基体的相互作用对其分子链段的运动起了一定的阻碍作用, 使其热性

能有所提高。

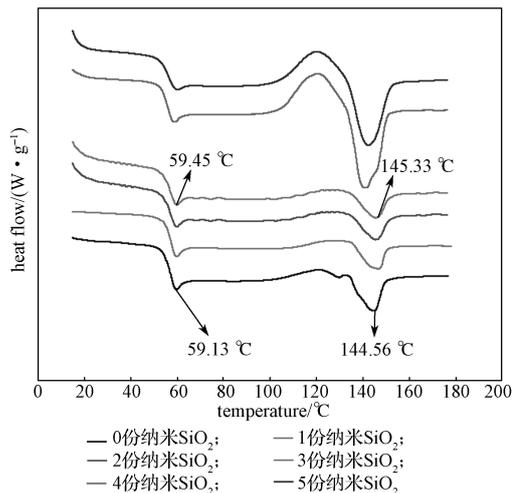
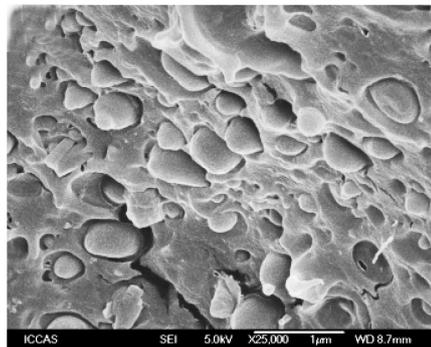


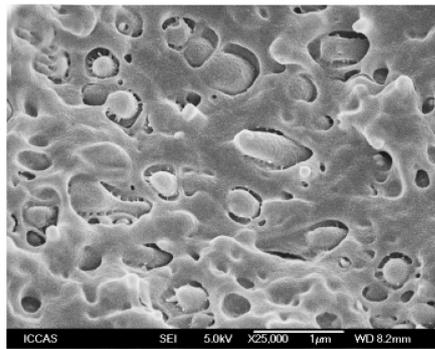
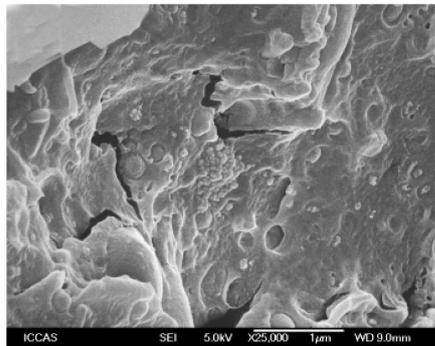
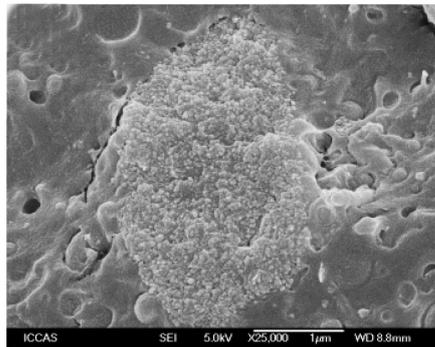
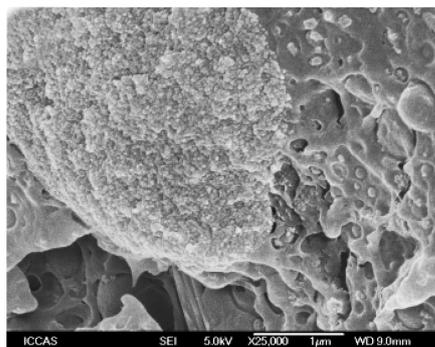
图 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量不同的复合材料 DSC 曲线  
Fig. 2 DSC curves of composites with different contents of nano-SiO<sub>2</sub>

### 3.3 微观形态分析

图 3 为纳米 SiO<sub>2</sub> 含量不同的 PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料断面的微观形态照片。从图 3 中可以看出, 在复合材料中 PLA 为连续相, PBAT 作为分散相较均匀地分布其中。当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量份数为 1 (图 3a) 和 2 (图 3b) 时, 观察不到纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒聚集在一起, 表明纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子能均匀地分散在基体中。当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量份数为 3 (图 3c) 时, 可以看到有少量的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒聚集, 团聚的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒容易成为应力集中点, 使复合材料的力学性能开始下降。当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量份数增加到 4 (图 3d) 和 5 (图 3e) 时, 过量的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散不均匀, 团聚现象越来越明显, 此时复合材料的力学性能下降显著。因此, 添加适量的纳米 SiO<sub>2</sub> 可以提高复合材料的强度。



a) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量为 1 份时

b) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量为 2 份时c) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量为 3 份时d) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量为 4 份时e) 纳米 SiO<sub>2</sub> 的质量为 5 份时图 3 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量不同的复合材料 SEM 照片Fig. 3 SEM images of composites with different contents of nano-SiO<sub>2</sub>

### 3.4 流变性能分析

采用毛细管流变仪对复合材料流变行为进行测

试, 得到不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和剪切黏度 $\eta_a$ 的关系。当温度为 150 °C 时, 复合材料因没有完全熔融而很难从毛细管中流出, 导致没有得到此温度下剪切黏度和剪切速率的关系。图 4 为未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 和添加 2 份纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料分别在 155, 160, 165 °C 下剪切黏度随剪切速率的变化曲线。

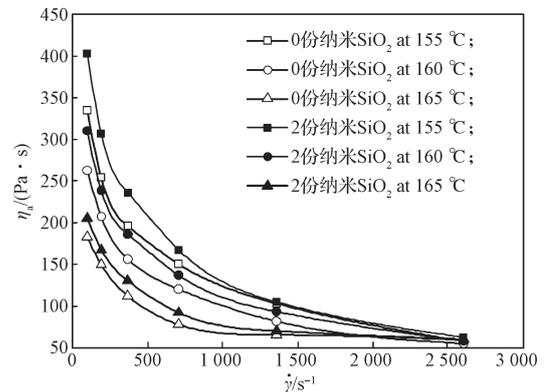


图 4 不同温度下复合材料的剪切黏度与剪切速率的关系曲线

Fig. 4 Relationship between shear viscosity and shear rate of composites at different temperatures

由图 4 可以看出, 当剪切速率较小时, 复合材料剪切黏度对剪切速率的依赖程度很高; 当剪切速率大于 1 100 s<sup>-1</sup> 时, 随剪切速率的增大, 复合材料剪切黏度的变化越来越小, 剪切黏度对剪切速率的依赖程度越来越低。不同温度下, 复合材料剪切黏度随剪切速率的增大都出现非线性下降的趋势, 表明熔体属于假塑性流体, 呈现出典型的“剪切变稀”现象。出现这一现象主要是因为随剪切速率的增大, 复合材料中的高分子链段逐渐从网络结构中解缠和滑移, 使体系缠结点浓度下降, 高分子链段相对流动阻力减小。

由图 4 还可以看出, 在不同温度的低剪切速率下, 添加质量份数为 2 的纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的剪切黏度比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的相对要大。可能是因为纳米 SiO<sub>2</sub> 的添加, 使复合材料体系形成了两相结构, 偶联剂使两相之间的相互作用增强, 两相界面处高分子链段缠绕增加, 导致复合材料熔体在熔融流动过程中运动阻力增大, 使复合体系剪切黏度增大。另外, 随温度的升高, 添加质量份数为 2 的纳米 SiO<sub>2</sub> 和未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料在同一个温度下的剪切黏度之差越来越小, 这说明复合材料分子间作用力随温度的升高而减弱。因为温度升高, 高分子链易在剪切应力作用下沿流动方向取向, 分子间内摩擦力和分子间

作用力减小; 另外体系也没有足够的时间充分松弛, 从而高分子链段相对流动阻力减小, 流动性变好<sup>[26]</sup>。由此可知, 复合材料可以在 155~165 °C 下进行加工。

对幂律方程  $\eta_a = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$  取对数, 得

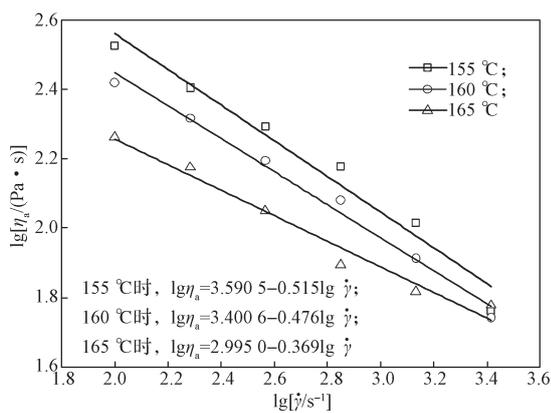
$$\lg \eta_a = \lg K + (n-1) \lg \dot{\gamma}。$$

对双对数坐标曲线进行线性回归, 得回归直线和方程如图 5 所示; 根据回归方程分别计算出  $n$  和  $K$  的值, 如表 3 所示。

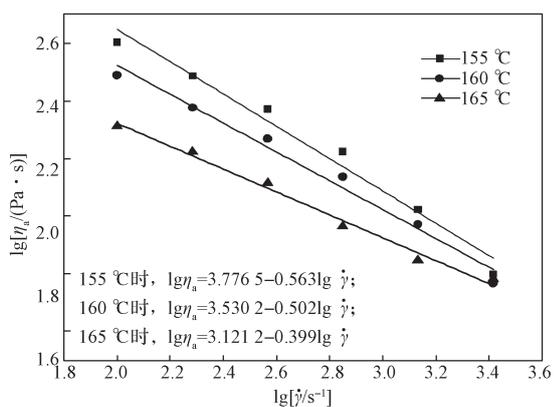
表 3 不同温度下复合材料的流动指数和稠度系数

Table 3 Flow index and consistency coefficient of composites at different temperatures

温度 / °C	未添加纳米 SiO <sub>2</sub>		纳米 SiO <sub>2</sub> 质量份数为 2	
	$n$	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	$n$	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$
155	0.485	$3.89 \times 10^3$	0.437	$5.98 \times 10^3$
160	0.524	$2.52 \times 10^3$	0.498	$3.39 \times 10^3$
165	0.631	$0.99 \times 10^3$	0.601	$1.32 \times 10^3$



a) 未添加纳米 SiO<sub>2</sub>



b) 添加质量份数为 2 的纳米 SiO<sub>2</sub>

图 5 不同温度下复合材料的流变回归直线

Fig. 5 Rheological regression line of composites at different temperatures

从表 3 和图 5 中可以看出, 经过线性回归后的  $\lg \eta_a$  与  $\lg \dot{\gamma}$  曲线具有良好的线性相关性。未添加纳米

SiO<sub>2</sub> 和添加质量份数为 2 的纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料流动指数  $n$  都小于 1, 从而验证了复合材料熔体为假塑性流体。

另外, 随着温度的升高, 2 类复合材料的流动指数  $n$  逐渐增大, 稠度系数  $K$  逐渐减小, 这说明熔体的假塑性减弱, 牛顿性增强, 复合材料熔体的流动性随温度的升高而改善。因为温度升高, 分子无规则热运动加剧, 分子间距增大, 复合材料熔体内自由体积增大, 且克服势能位垒也越容易。添加质量份数为 2 的纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的  $n$  值比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 时的小, 这是由纳米 SiO<sub>2</sub> 与 PLA 基体间的相互作用和网络结构所导致的; 并且分子间作用力越大, 流动活化能越高, 流动越不容易。

## 4 结论

综上所述可得如下结论:

1) 力学性能测试结果表明, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, PLA/PBAT/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的弯曲强度和拉伸强度均先增大后减小, 其中, 当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量为 2 份时, 其力学性能最优, 弯曲强度和拉伸强度分别提高了 17.17% 和 14.67%。

2) 根据热性能分析可知, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合材料初始分解温度和半寿温度分别升高 5~8 °C 和 8~10 °C,  $T_g$  和  $T_m$  分别升高 1~3 °C 和 3~6 °C, 这说明复合材料热稳定性提高。

3) SEM 测试结果表明, PBAT 呈分散相较均匀分布在 PLA 基体中; 当纳米 SiO<sub>2</sub> 含量较低时, 能较均匀地分布于基体中; 而当纳米 SiO<sub>2</sub> 含量较高时, 纳米 SiO<sub>2</sub> 易团聚且容易成为应力集中点, 使复合材料力学性能下降。

4) 在 3 种不同温度 (155, 160, 165 °C) 下, 添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合材料的剪切黏度比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的大, 且二者剪切黏度之差随温度升高而减小, 这说明其分子间作用力随温度升高而减弱, 复合材料可以在 155~165 °C 下进行加工。

5) 根据流变性能测试结果可知, 复合材料为假塑性流体, 且随温度升高流动指数  $n$  逐渐增大、稠度系数  $K$  逐渐减小, 复合材料假塑性减弱, 流动性改善。

6) 纳米 SiO<sub>2</sub> 使复合材料力学性能、热性能和流变性能得到不同程度的改善, 从而提升了 PLA 的综合性能, 可以为工业生产 PLA 基生物降解材料提供一定的参考。

## 参考文献:

- [1] LEJA K, LEWANDOWICZ G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2010, 19(2): 255-266.
- [2] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835-864.
- [3] DONG W F, ZOU B S, MA P M, et al. Influence of Phthalic Anhydride and Bioxazoline on the Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly[(Butylene Adipate)-co-Terephthalate] Blends[J]. Polymer International, 2013, 62(12): 1783-1790.
- [4] 强涛, 于德梅. 聚乳酸增韧研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(9): 167-170, 174.  
QIANG Tao, YU Demei. Progress in Toughening of PLA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(9): 167-170, 174.
- [5] 贾智源, 韩常玉, 董丽松, 等. 聚乳酸/聚氧化乙烯共混体系的热行为和力学性能及流变行为[J]. 高分子学报, 2009(9): 967-972.  
JIA Zhiyuan, HAN Changyu, DONG Lisong, et al. Thermal-Mechanical Properties and Rheological Behaviors of Poly lactide/Poly (Ethylene Oxide) Blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(9): 967-972.
- [6] HUNEAULT M A, LI H B. Morphology and Properties of Compatibilized Poly lactide/Thermoplastic Starch Blends[J]. Polymer, 2007, 48(1): 270-280.
- [7] LIU H Z, ZHANG J W. Research Progress in Toughening Modification of Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(15): 1051-1083.
- [8] GU S Y, ZOU C Y, ZHOU K, et al. Structure-Rheology Responses of Poly lactide/Calcium Carbonate Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(3): 1648-1655.
- [9] LI X X, YIN J B, YU Z Y, et al. Isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(9): 1338-1344.
- [10] WANG H L, ZHANG Y, TIAN M, et al. Preparation and Degradability of Poly(Lactic Acid)-Poly(Ethylene Glycol)-Poly(Lactic Acid)/SiO<sub>2</sub> Hybrid Material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(6): 3985-3989.
- [11] WU J H, YEN M S, KUO M C, et al. Physical Properties and Crystallization Behavior of Silica Particulates Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites[J]. Materials Chemistry & Physics, 2013, 142(2/3): 726-733.
- [12] 章越, 徐军, 郭宝华. 聚乳酸/凹凸棒土纳米复合材料的结构与性能[J]. 高分子学报, 2012(1): 83-88.  
ZHANG Yue, XU Jun, GUO Baohua. Microscopic Structure and Mechanical Properties of Poly lactide/Attapulgite Nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(1): 83-88.
- [13] 张洁, 吴德峰, 周卫东, 等. 聚乳酸/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混物的形态与黏弹行为[J]. 高分子学报, 2011(2): 139-144.  
ZHANG Jie, WU Defeng, ZHOU Weidong, et al. Morphology and Viscoelastic Behavior of Poly lactide/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(2): 139-144.
- [14] ZHANG K, NAGARAJAN V, MISRA M, et al. Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blends System: Phase Morphology and Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12436-12448.
- [15] 舒友, 马腾, 何伟, 等. 聚乳酸增韧改性研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(5): 63-66.  
SHU You, MA Teng, HE Wei, et al. Study on Toughening Modification of PLA[J]. Plastics Technology, 2011, 39(5): 63-66.
- [16] 顾书英, 詹辉, 任杰. 聚乳酸/PBAT共混物的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(10): 39-42.  
GU Shuying, ZHAN Hui, REN Jie. Preparation and Properties of Poly(Lactic Acid)/PBAT Blends[J]. China Plastics, 2006, 20(10): 39-42.
- [17] YAN S F, YIN J B, YANG Y, et al. Surface-Grafted Silica Linked with L-Lactic Acid Oligomer: A Novel Nanofiller to Improve the Performance of Biodegradable Poly(L-Lactide)[J]. Polymer, 2007, 48(6): 1688-1694.
- [18] WANG R Y, WANG S F, ZHANG Y. Morphology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Poly(L-Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate-co-Adipate)/Silicon Dioxide Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3630-3637.
- [19] HUANG T C, YEH J M, YANG J C. Effect of Silica Size on the Thermal, Mechanical and Biodegradable Properties of Poly lactide/Silica Composite Material Prepared by Melt Blending[J]. Advanced Materials Research, 2010, 123/124/125: 1215-1218.
- [20] LI Y, HAN C Y, BIAN J J, et al. Rheology and Biodegradation of Poly lactide/Silica Nanocomposites[J].

- Polymer Composites, 2012, 33(10): 1719–1727.
- [21] OLMOS D, LÓPEZ-MORÓN R, GONZÁLEZ-BENITO J. The Nature of the Glass Fibre Surface and Its Effect in the Water Absorption of Glass Fibre/Epoxy Composites. The Use of Fluorescence to Obtain Information at the Interface[J]. Composites Science & Technology, 2006, 66(15): 2758–2768.
- [22] WEN X, LIN Y, HAN C Y, et al. Thermomechanical and Optical Properties of Biodegradable Poly(L-Lactide)/Silica Nanocomposites by Melt Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(6): 3379–3388.
- [23] 刘盟盟, 蔡以兵, 靳子昂, 等. 聚乳酸 / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合纤维的制备及力学性能 [J]. 材料导报, 2015, 29(1): 96–100.
- LIU Mengmeng, CAI Yibing, JIN Zi'ang, et al. Preparation and Mechanical Property of PLA/SiO<sub>2</sub> Composite Fibers[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 96–100.
- [24] WEN X, ZHANG K Y, WANG Y, et al. Study of the Thermal Stabilization Mechanism of Biodegradable Poly(L-Lactide)/Silica Nanocomposites[J]. Polymer International, 2011, 60(2): 202–210.
- [25] WU D F, WU L, WU L C, et al. Rheology and Thermal Stability of Polylactide/Clay Nanocomposites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(12): 3149–3155.
- [26] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 44–60.
- WU Qiye, WU Jing'an. Polymer Rheology[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2014: 44–60.

## Study on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of PLA/PBAT/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites

LIU Wenyong, LIU Shenggong, WANG Zhijie, ZHOU Xin,  
DAI Bingfeng, YANG Mingming, ZENG Guangsheng

( Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province,  
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** PLA/PBAT/nano-SiO<sub>2</sub> composites were prepared through melt blending by using PLA as the substrate, poly (butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT) as the toughening agent and nano-SiO<sub>2</sub> as the reinforcing agent. The effects of different mass fractions of nano-SiO<sub>2</sub> on the mechanical property, thermal property and rheological property of the composites were studied. The results showed that the bending strength and tensile strength of the composites increased first and then decreased with the increase of nano-SiO<sub>2</sub> mass fraction. When the mass fraction of nano-SiO<sub>2</sub> was 2%, the improvement in the mechanical properties of the composites was significant, with the bending strength and tensile strength increased by 17.17% and 14.67% respectively. With the increase of nano-SiO<sub>2</sub> mass fraction, the initial decomposition temperature and half-life temperature of the composites increased by 5~8 °C and 8~10 °C, the glass transition temperature and melting temperature increased by 1~3 °C and 3~6 °C respectively, indicating enhancement of the thermal stability of the composites. Rheological properties test showed that the shear viscosities of the composites with nano-SiO<sub>2</sub> were higher than that of the composites without nano-SiO<sub>2</sub> at three different temperatures. The difference of the shear viscosity between the two composites decreased with the increase in temperature, indicating the weakening of the intermolecular force. The composite materials could be processed at 155~165 °C. The composite melts were pseudo plastic fluid. With the increase in temperature, the flow index increased gradually and the consistency coefficient decreased gradually, indicating that the pseudoplasticity of the composite decreased and the flowability improved.

**Keywords:** polylactic acid; nano-SiO<sub>2</sub>; mechanical property; thermal property; rheological property