

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



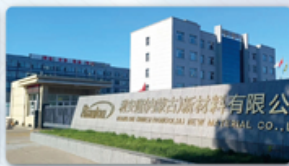
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证



## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



# 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯/改性玄武岩纤维复合材料的制备及性能

杜旭诚<sup>1,3</sup>, 黄岐<sup>1,3</sup>, 王培贤<sup>1,3</sup>, 魏忠<sup>1,3</sup>, 王公应<sup>1,4</sup>, 王自庆<sup>1,2,3\*</sup>

[1. 石河子大学 化学化工学院 绿色化工过程兵团重点实验室, 新疆 石河子 832000; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832000; 3. 兵团碳基新材料产业创新研究院, 新疆 石河子 832000; 4. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041]

**摘要:** 玄武岩纤维(BF)经丙酮预处理后,再通过醇-水溶液法制备了 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性的玄武岩纤维(MBF),采用 FTIR、SEM 和接触角测量仪对其进行了表征。将 MBF 作为填料与聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)熔融共混,通过双螺杆挤出机制备了一系列不同 MBF 质量分数的 PBAT/MBF 复合材料,考察 MBF 质量分数对 PBAT/MBF 复合材料的微观形貌、热性能、热稳定性、力学性能和阻隔性能的影响。结果表明,MBF 的水接触角为 134.84°,表现为强疏水性;低质量分数(1%~5%)的 MBF 可以均匀分散在 PBAT 基体中起到异相成核作用,显著改善 PBAT 的结晶性能,当 MBF 质量分数为 5%时, PBAT/MBF 复合材料(PBAT/MBF-5%)的结晶温度最高,为 76.3 °C; PBAT/MBF-5%表现出最佳的力学性能,其断裂伸长率达到 790%±61%; MBF 显著提升了 PBAT/MBF 复合材料的阻隔性能, PBAT/MBF-5%的氧气和水蒸气透过系数最小为(4.45±0.07)×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)和(2.60±0.09)×10<sup>-13</sup> g·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)。MBF 可以促进 PBAT 的结晶,降低自由体积,延长氧气和水蒸气的渗透路径,提升 PBAT 的阻隔性能,对 PBAT 水解性能的影响很小。

**关键词:** 玄武岩纤维; 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯; 复合材料; 结晶性能; 力学性能; 阻隔性能; 功能材料  
**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2025)08-1756-07

## Preparation and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/modified basalt fiber composites

DU Xucheng<sup>1,3</sup>, HUANG Qi<sup>1,3</sup>, WANG Peixian<sup>1,3</sup>, WEI Zhong<sup>1,3</sup>,  
WANG Gongying<sup>1,4</sup>, WANG Ziqing<sup>1,2,3\*</sup>

[1. Key Laboratory for Green Process of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Tianye Group Co., Ltd., Shihezi 832000, Xinjiang, China; 3. Corps Carbon-based New Material Industry Innovation Research Institute, Shihezi 832000, Xinjiang, China; 4. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China]

**Abstract:**  $\gamma$ -Aminopropyl triethoxysilane (KH550)-modified basalt fiber (MBF) was prepared from acetone pretreated basalt fiber (BF) via alcohol-aqueous solution, and characterized by FTIR, SEM and contact angle measuring instrument. A series of polybutylene terephthalate (PBAT)/MBF composites with different MBF mass fractions were then synthesized from melting blending MBF with PBAT through twin-screw extrusion. The effects of MBF mass fraction on the microstructure, thermal properties, thermal stability, mechanical properties and barrier properties of PBAT/MBF composites were analyzed. The results showed that the water contact angle of MBF was 134.84°, indicating strong hydrophobicity. Low mass fraction (1%~5%) MBF could be uniformly dispersed in the PBAT matrix to play the role of heterogeneous nucleation, which significantly improved the crystallization properties of PBAT. When the mass fraction of

收稿日期: 2024-06-26; 定用日期: 2024-09-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240626

基金项目: 新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”重大科技计划项目(2022AA002); 国家自然科学基金项目(22068033)

作者简介: 杜旭诚(2000—),男,硕士生, E-mail: dxc230516@163.com. 联系人: 王自庆(1986—),教授, E-mail: wzq20070420@163.com.

MBF was 5%, the PBAT/MBF composites (PBAT/MBF-5%) exhibited the highest crystallization temperature of 76.3 °C and the best mechanical properties, with an elongation at break of 790%±61%. The addition of MBF also significantly improved the barrier properties of PBAT, with the oxygen and water vapor permeability of PBAT/MBF-5% reaching up to  $(4.45\pm 0.07)\times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa) and  $(2.60\pm 0.09)\times 10^{-13}$  g·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa), respectively. MBF could promote the crystallization of PBAT, reduce the free volume, prolong the permeability path of oxygen and water vapor, improve the barrier property of PBAT, and have little effect on the hydrolysis property of PBAT.

**Key words:** basalt fiber; poly(butylene adipate-co-terephthalate); composites; crystallization properties; mechanical properties; barrier properties; functional materials

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 是一种热塑性生物降解塑料, 兼具聚己二酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的特性, 既表现出良好的延展性, 又具有优异的耐热性和抗冲击性能, 是目前产业化规模最大的降解材料<sup>[1-2]</sup>。但 PBAT 在结晶、刚性和阻隔性能方面存在的诸多不足限制了其应用领域的拓展。为了提升 PBAT 的综合性能, 研究者通常采用共混、共聚和无机纳米粒子填充的方式来改善 PBAT 的性能。将纳米碳酸钙、蒙脱土、纤维素纳米晶 (CNC)、蛭石、淀粉和木质素等作为填料, 添加到 PBAT 基体中, 可以改善其力学性能和阻隔性能, 赋予其优异的抗菌和阻燃等功能特性, 在提高 PBAT 的常规性能的同时增加其功能化<sup>[3-7]</sup>。

为提高无机填料与 PBAT 的相容性, 研究者常采用碱处理、乙酰化、硅烷偶联剂处理和接枝共聚等改性方法对填料进行改性<sup>[6-9]</sup>。KIM 等<sup>[6]</sup>以乙酰化木质素为填料, 采用溶剂铸造法制备了 PBAT/乙酰化木质素复合材料, 乙酰化木质素在 PBAT 基质中表现出优异的分散性、相容性, 并赋予复合材料优异的抗紫外线和阻氧性能。WANG 等<sup>[9]</sup>报道了一种制备纳米纤维素增强 PBAT 的原位纤维化工艺, 在提高天然植物纤维分散性的同时, 赋予 PBAT 优异的机械性能和更强的可降解性, 克服了天然纤维复合材料难以在薄膜中的应用局限性。CHEN 等<sup>[10]</sup>采用肉桂酰侧基对木聚糖进行改性, 通过熔融共混法制备了 PBAT/木聚糖复合材料, 高填充量木聚糖不但改善了两者的相容性, 还提高了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。ARSLAN 等<sup>[11]</sup>采用聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA) 对 CNC 进行改性, 制备了 PBAT/改性纤维素纳米晶 (mCNC) 复合材料, PGMA 链段长度的增加显著改善了 mCNC 在 PBAT 中的分散度, 同时提高了 PBAT 的力学强度。

玄武岩纤维 (BF) 是一种将天然玄武岩通过熔融拉制生产的纤维, 具有优异的耐高温、耐化学腐蚀和无毒等优点<sup>[12-14]</sup>。作为一种功能型无机填料, BF 广泛用于塑料的增强改性。在聚酯、聚烯烃、环氧树脂等工程塑料中加入适量的 BF 可以显著提升

材料的拉伸强度、结晶性能及阻隔性能<sup>[15-17]</sup>。PAN 等<sup>[18]</sup>还将 BF 加入到可降解聚合物聚乳酸 (PLA) 中, 结果发现, BF 的引入能够改善 PLA 的抗冲击性能和结晶性能。

本文拟采用  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 BF 进行改性, 来制备有机改性玄武岩纤维 (MBF), 而后将其与 PBAT 共混来制备 PBAT/MBF 复合材料, 通过表征和测试, 探究 MBF 质量分数对 PBAT/MBF 复合材料微观结构及性能的影响。以期 PBAT 的性能提升和功能化改性研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PBAT [数均相对分子质量 ( $M_n$ ) =  $3.3\times 10^4$ ], 中化学东华天业新材料有限公司; BF (长度 3 mm), 海宁安捷复合材料有限责任公司; KH550 (质量分数 98%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇、丙酮, AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 甘油, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; DSC 200F3 型差示扫描量热仪、STA 449F3 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; Instron 3366 型万能试验机, 美国 Instron 公司; YJ-LH22B 型平板硫化机, 东莞市仪通检测设备有限公司; Labthink Basic 201 型压差法气体渗透仪、Labthink W3-031 型水蒸气透过率测试仪, 济南兰光机电技术有限公司; Kruss DSA100 型接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; Process 16 型双螺杆挤出机, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 BF 的改性

将 10.0 g BF 浸入到 200 mL 丙酮中, 于 50 °C 下超声处理 3 h, 浸泡 12 h 后在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到 9.7 g 丙酮预处理 BF, 记为 BF1; 然后, 将 BF1 加入到 202 g  $m(\text{去离子水}) : m(\text{无水乙醇}) : m(\text{KH550}) = 30 : 70 : 1$  混合溶剂中, 浸泡 1 h 后, 在

120 °C烘箱中干燥 3 h, 获得 9.8 g 松散的有机化改性 BF1, 记为 MBF。

### 1.2.2 复合材料的制备

预先将 PBAT 置于 60 °C真空干燥箱中干燥 12 h。按表 1 配方 (材料的总质量为 60 g) 分别称取 PBAT、MBF 和甘油, 混合均匀后, 加入双螺杆挤出机中熔融挤出, 双螺杆挤出机 1~7 区温度分别设置为 150、155、160、170、175、175、170 °C, 机头温度为 160 °C, 主机转速为 80 r/min。将挤出复合物冷却、造粒, 在 80 °C下干燥 12 h, 得到 PBAT/MBF 复合材料。将 MBF 质量分数为 0%、1%、3%、5%、7%、10% 制备的复合材料分别记为 PBAT/MBF-0、PBAT/MBF-1%、PBAT/MBF-3%、PBAT/MBF-5%、PBAT/MBF-7%、PBAT/MBF-10%。

表 1 PBAT/MBF 复合材料配方  
Table 1 Formulations of PBAT/MBF composites

复合材料	质量分数/%		
	PBAT	MBF	甘油
PBAT/MBF-0	98	0	2
PBAT/MBF-1%	97	1	2
PBAT/MBF-3%	95	3	2
PBAT/MBF-5%	93	5	2
PBAT/MBF-7%	91	7	2
PBAT/MBF-10%	88	10	2

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。SEM 测试: 液氮脆断, 抽真空后喷金处理, 加速电压 10 kV, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ 。TGA 测试: 氮气氛围下, 从 50 °C 开始升至 700 °C, 升温速率 10 °C/min。DSC 测试: 氮气氛围下, 从室温以 10 °C/min 的速率升温至 170 °C, 保持 3 min 消除热历史和残余应力, 然后以 10 °C/min 的速率降至 -50 °C, 再以 10 °C/min 的速率升至 170 °C, 记录 DSC 曲线。采用式 (1) 计算 PBAT 的结晶度  $X_c$  (%) :

$$X_c/\% = \Delta H_m / (w \times \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

式中:  $w$  为 PBAT 在共混物中的质量分数, %;  $\Delta H_m$  为熔融焓, J/g;  $\Delta H_m^0$  为 100% 结晶 PBAT 的熔融焓, 114 J/g<sup>[19]</sup>。

### 1.3.2 性能测试

#### 1.3.2.1 力学性能测试

按照 GB/T 1040.2—2022<sup>[20]</sup>, 使用万能试验机进行力学性能测试, 拉伸速率 10 mm/min。

#### 1.3.2.2 氧气和水蒸气透过性能测试

通过平板硫化机将样品压制成厚度为 0.45 mm

薄膜, 并裁剪成直径 9.5 cm 的圆片。

按照 GB/T 1038.1—2022<sup>[21]</sup>, 使用压差法气体渗透仪在 23 °C 下对复合材料的氧气阻隔性能进行测试。按照 GB/T 1037—2021<sup>[22]</sup>, 使用水蒸气透过率测试仪在 38 °C 和相对湿度 90% 下测试复合材料的水蒸气透过性能。

#### 1.3.2.3 亲水性测试

采用接触角测量仪测试复合材料的亲水性。将样品粘贴在置于样品台上的载玻片上, 向样品表面滴加 1  $\mu\text{L}$  水滴, 使用分析软件 CAM 200 计算水接触角。

#### 1.3.2.4 水解性能测试

采用平板硫化机将样品制成厚度为 0.45 mm 的薄膜, 将薄膜裁剪成 1 cm×1 cm 大小, 其质量为  $m_0$  (g)。将质量为  $m_0$  的薄膜置于浓度 1 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 恒温 40 °C, 24 h 后取出样品, 使用去离子水反复冲洗后, 置于 60 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 其质量为  $m_1$  (g)。根据式 (2) 计算薄膜的失重率 ( $L$ , %):

$$L/\% = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100 \quad (2)$$

采用上述方法, 改变薄膜的浸泡时间 (72、120、168 h), 分别计算薄膜的失重率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MBF 的表征

图 1 为 BF1、MBF 和 KH550 的 FTIR 谱图。

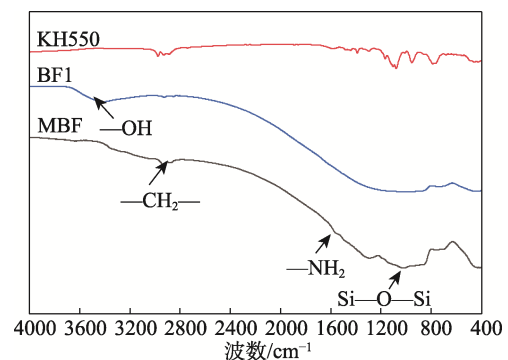


图 1 BF1、MBF 和 KH550 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of BF1, MBF and KH550

从图 1 可以看出, 在 BF1 的 FTIR 谱图中, 3438  $\text{cm}^{-1}$  处出现 -OH 的伸缩振动吸收峰, 说明经丙酮预处理后的 BF 表面含有大量 -OH<sup>[21]</sup>; 在 MBF 的 FTIR 谱图中, 其 -OH 吸收峰消失, 而在 2950 和 1600  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的振动吸收峰, 分别归属 KH550 中 -CH₂- 和 -NH₂ 的特征峰, 1070  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Si-O-Si 键的特征振动吸收峰, 证实 KH550 与 BF 之间形成了化学键<sup>[17]</sup>。

图 2 为 BF1 和 MBF 的 SEM 图。

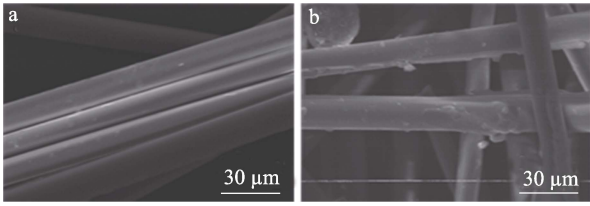


图 2 BF1 (a) 和 MBF (b) 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of BF and MBF

从图 2 可以看出, BF1 呈现明显的堆积状纤维, 且表面光滑 (图 2a)。与 BF1 相比, MBF 表面更加粗糙, 分散性得到改善 (图 2b)。结果表明, MBF 表面形貌有利于增加 BF1 与 PBAT 基体的接触面积, 改善二者间的相容性。

图 3 为 BF1 和 MBF 的水接触角测定结果。

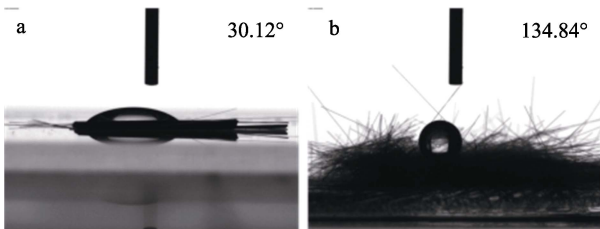


图 3 BF1 (a) 和 MBF (b) 的水接触角  
Fig. 3 Water contact angle of BF1 (a) and MBF (b)

从图 3 可以看出, BF1 的水接触角为  $30.12^\circ$ , 表现为强亲水性 (图 3a)。MBF 的水接触角达到  $134.84^\circ$ , 表现为强疏水性 (图 3b)。结果表明, 在 KH550 表面改性作用下, BF1 的疏水性得到了显著提升<sup>[23]</sup>。

## 2.2 PBAT/MBF 复合材料的性能

### 2.2.1 热性能分析

图 4 为 PBAT/MBF 复合材料的 DSC 曲线, 相应的热性能参数见表 2。

从图 4 和表 2 可以看出, PBAT 的结晶温度 ( $T_c$ ) 为  $50.3^\circ\text{C}$ , 熔融温度 ( $T_m$ ) 为  $121.3^\circ\text{C}$ 。PBAT/MBF

复合材料的  $T_c$  随着 MBF 质量分数的增加先增加后减小。当 MBF 质量分数为 5% 时, PBAT/MBF-5% 的  $T_c$  最高, 为  $76.3^\circ\text{C}$ 。这是因为, MBF 起到异相成核作用, 提高了 PBAT 的结晶速率<sup>[24]</sup>。从 PBAT 的结晶度变 ( $X_c$ ) 化可以看出, 当 MBF 质量分数由 0 增至 5% 时, PBAT 的结晶度由 7.4% 增至 8.8%; MBF 质量分数进一步增至 10%, PBAT 的结晶度降至 7.9%。这是因为, 低质量分数的 MBF 主要起到异相成核作用, 而过量 MBF 破坏了 PBAT 的有序结构, 阻碍了 PBAT 分子链的运动, 从而降低了其结晶度<sup>[25]</sup>。PBAT/MBF-1%~PBAT/MBF-10% 的  $T_m$  ( $122.0\sim 123.2^\circ\text{C}$ ) 比 PBAT/MBF-0 有所提高, 这与 MBF 充当成核剂, 提高了 PBAT 基体的结晶度有关。

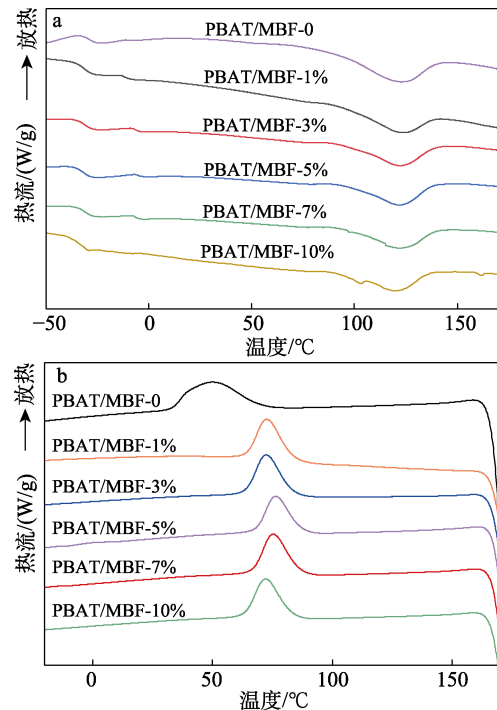


图 4 PBAT/MBF 复合材料的熔融 (a) 及冷却 (b) 曲线  
Fig. 4 Melting (a) and crystallization (b) curves of PBAT/MBF composites

表 2 PBAT/MBF 复合材料的热性能参数  
Table 2 Thermal property parameters of PBAT/MBF composites

复合材料	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$X_c/\%$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
PBAT/MBF-0	-29.4	121.3	8.3	50.3	13.3	7.4	377.9	410.8
PBAT/MBF-1%	-31.1	123.2	8.4	72.7	14.2	7.6	377.4	410.6
PBAT/MBF-3%	-31.3	122.0	8.6	72.6	14.8	7.9	377.2	410.2
PBAT/MBF-5%	-32.9	122.1	9.3	76.3	14.7	8.8	348.2	409.3
PBAT/MBF-7%	-30.3	122.2	8.6	75.4	14.2	8.3	334.5	408.9
PBAT/MBF-10%	-31.1	122.4	7.9	72.3	12.8	7.9	328.9	409.0

注:  $T_g$ —玻璃化转变温度;  $\Delta H_c$ —结晶焓。

### 2.2.2 热稳定性分析

图 5 为 PBAT/MBF 复合材料的 TGA 测试结果, 具体数据见表 2。

从图 5 和表 2 可以看出, PBAT/MBF-0 的初始

分解温度 ( $T_{5\%}$ ) 和最大分解温度 ( $T_{\max}$ ) 分别为  $377.9^\circ\text{C}$  和  $410.8^\circ\text{C}$ , PBAT/MBF-1%、PBAT/MBF-3% 与 PBAT/MBF-0 的热分解温度 ( $T_{5\%}$  和  $T_{\max}$ ) 相近, 说明在 PBAT 基体中添加少量 MBF 不会影响复合材料

的热稳定性。PBAT/MBF-5%的  $T_{5\%}$  (348.2 °C) 比 PBAT/MBF-0 (377.9 °C) 降低了 29.7 °C。过量的 MBF 在 PBAT 基体中发生了团聚, 且 BF 的传热速率远大于 PBAT, 这会导致 PBAT 内部温度分布不均, 从而使其热稳定性发生骤降<sup>[15]</sup>。

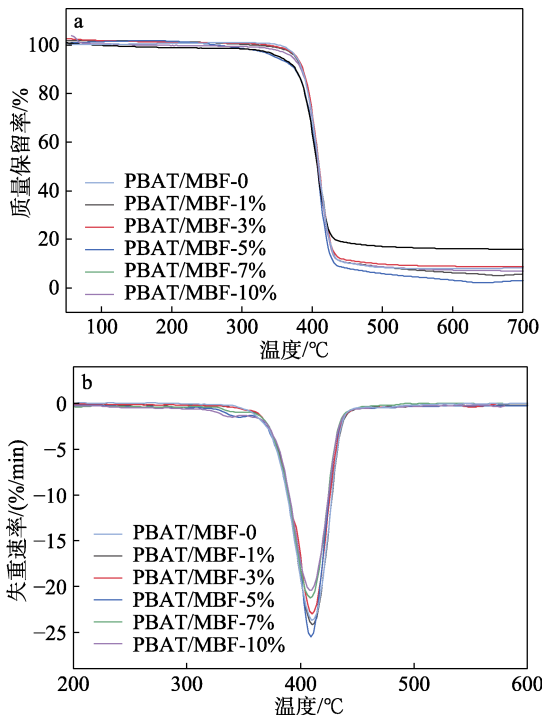
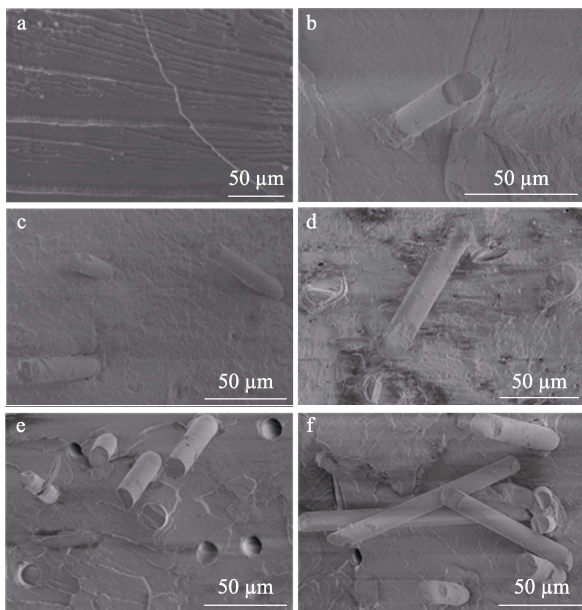


图 5 PBAT/MBF 复合材料的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of PBAT/MBF composites

2.2.3 微观形貌分析

图 6 为 PBAT/MBF 复合材料的截面 SEM 图。



a—PBAT/MBF-0; b—PBAT/MBF-1%; c—PBAT/MBF-3%; d—PBAT/MBF-5%; e—PBAT/MBF-7%; f—PBAT/MBF-10%

图 6 PBAT/MBF 复合材料的截面 SEM 图

Fig. 6 Cross section SEM images of PBAT/MBF composites

从图 6 可以看出, PBAT/MBF-0 截面结构光滑均匀, 无孔隙和重大缺陷 (图 6a)。当 MBF 质量分数为 1%~5% 时, MBF 可以均匀分布在 PBAT 基体中, 且基体与 MBF 之间无明显裂缝和缺陷 (图 6b~d), 说明在 KH550 作用下, MBF 与 PBAT 基体之间表现出良好的界面相容性。当 MBF 质量分数为 7% 时, MBF 开始团聚, 并且在复合材料横截面上出现明显孔隙 (图 6e), 团聚和孔隙的出现均会对复合材料力学性能提升产生不利影响<sup>[26-27]</sup>。

2.2.4 力学性能分析

图 7 为 PBAT/MBF 复合材料的应力-应变曲线, 拉伸性能数据见表 3。

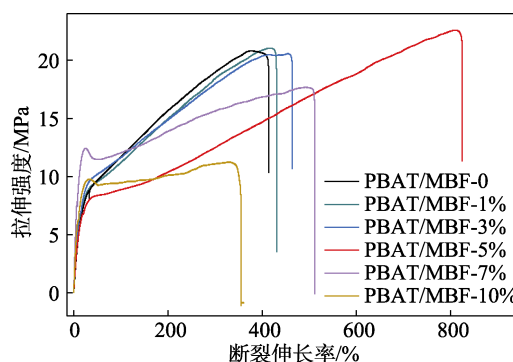


图 7 PBAT/MBF 复合材料的应力-应变曲线  
Fig. 7 Stress-strain curves of PBAT/MBF composites

表 3 PBAT/MBF 复合材料的拉伸性能数据  
Table 3 Tensile properties data of PBAT/MBF composites

复合材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
PBAT/MBF-0	20.4±1.1	420±10	53±3
PBAT/MBF-1%	20.2±0.8	435±35	54±2
PBAT/MBF-3%	20.3±0.4	445±21	74±3
PBAT/MBF-5%	20.4±1.5	790±61	85±4
PBAT/MBF-7%	17.4±0.5	513±45	157±5
PBAT/MBF-10%	11.2±1.5	355±84	123±19

从图 7 和表 3 可以看出, PBAT/MBF-0 的拉伸强度和断裂伸长率分别为(20.4±1.1) MPa 和 420%±10%。当 MBF 质量分数在 1%~5%, PBAT/MBF 复合材料的拉伸强度保持稳定在 (20.2±0.8)~(20.4±1.5) MPa, 断裂伸长率逐渐增加, 当 MBF 质量分数为 5% 时, PBAT/MBF-5% 的断裂伸长率急剧增至最大, 为 790%±61%, 弹性模量也增至(85±4) MPa。随着 MBF 质量分数的进一步增加, PBAT/MBF 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率显著降低。KARGARZADEH 等<sup>[28]</sup>在考察 PBAT/硫酸盐木质素颗粒复合材料的力学性能时也发现同样的规律。这主要是因为, 低质量分数的 MBF 与 PBAT 基体表现出良好的相容性, 可以均匀分散在 PBAT 中, 增加

了两者之间的界面黏附力, 作为应力集中点使作用力分散在材料各部位, 从而引起复合材料断裂伸长率的提升<sup>[29]</sup>。高质量分数 MBF 会在 PBAT 基体中团聚, 引起“缺陷”, 降低了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。

从表 3 还可以看出, PBAT/MBF 复合材料的弹性模量随着 MBF 质量分数的增大而增大。这主要是因为, MBF 可使 PBAT 的组织结构更加紧密, 并且使其自由体积降低, 从而提升了 PBAT 的刚性<sup>[30]</sup>。

### 2.2.5 阻隔性能分析

聚合物的氧气阻隔性能通常遵循自由体积理论, 即高的自由体积通常会导致差的氧气阻隔性能<sup>[31]</sup>; 而水蒸气的阻隔性能则更容易受到水分子与聚合物间相互作用的影响。图 8 为 PBAT/MBF 复合材料的氧气和水蒸气透过性能, 具体数据见表 4。

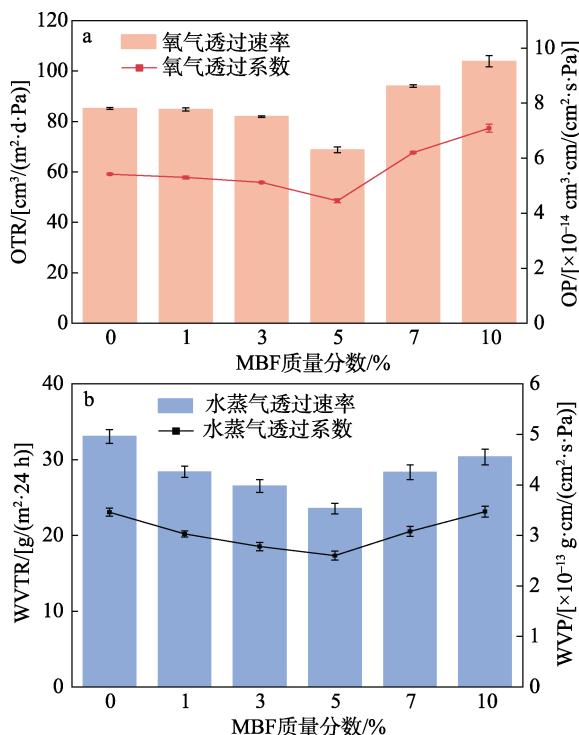


图 8 PBAT/MBF 复合材料氧气 (a) 与水蒸气 (b) 透过系数

Fig. 8 Oxygen (a) and water vapor (b) permeability coefficients of PBAT/MBF composites

从表 4 可以看出, PBAT/MBF-0 薄膜的氧气透过速率 (OTR) 为(85.15±0.41) cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d·Pa)、氧气透过系数(OP)为(5.42±0.03)×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)、水蒸气透过速率 (WVTR) 为(33.05±0.89) g/(m<sup>2</sup>·24 h)、水蒸气透过系数 (WVP) 为(3.46±0.08)×10<sup>-13</sup> g·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)。随着 MBF 质量分数的增加, PBAT/MBF 复合材料的 OP 和 WVP 均呈先减后增的变化趋势, PBAT/MBF-5% 的 OP 和 WVP 均最低, 分别为(4.45±

0.07)×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa) 和 (2.60±0.09)×10<sup>-13</sup> g·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa), 较 PBAT/MBF-0 的 OP 和 WVTR 分别降低了 18% 和 25%。尚晓煜等<sup>[7]</sup>在研究蛭石对 PBAT 阻隔性能影响时发现, 蛭石层间存在的水分子可以促进水蒸气在薄膜中的渗透, 降低 PBAT 对水蒸气和氧气的阻隔性能。

表 4 PBAT 和 PBAT/MBF 复合材料的氧气及水蒸气阻隔性能数据

Table 4 Oxygen and water vapor barrier performance data of PBAT/MBF composites

样品	OTR/[cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·d·Pa)]	OP/[×10 <sup>-14</sup> cm <sup>3</sup> ·cm/(cm <sup>2</sup> ·s·Pa)]	WVTR/[g/(m <sup>2</sup> ·24 h)]	WVP/[×10 <sup>-13</sup> g·cm/(cm <sup>2</sup> ·s·Pa)]
PBAT/MBF-0	85.15±0.41	5.42±0.03	33.05±0.89	3.46±0.08
PBAT/MBF-1%	84.76±0.61	5.30±0.05	28.40±0.76	3.03±0.06
PBAT/MBF-3%	81.95±0.31	5.12±0.02	26.52±0.86	2.78±0.08
PBAT/MBF-5%	68.81±1.14	4.45±0.07	23.54±0.68	2.60±0.09
PBAT/MBF-7%	94.03±0.52	6.20±0.03	28.35±0.98	3.08±0.10
PBAT/MBF-10%	103.88±2.24	7.09±0.15	30.35±1.02	3.47±0.11

上述结果表明, 在 PBAT/MBF 复合材料中, MBF 的添加可以改善 PBAT 的阻隔性能。这是因为, 低质量分数的 MBF 可以均匀分散在 PBAT 基体中, 提升 PBAT 的结晶性能, 使 PBAT 的结晶结构更加致密, 降低自由体积, 延长氧气和水蒸气在复合材料中的渗透路径, 提升 PBAT 对氧气和水蒸气的阻隔性能<sup>[32]</sup>。此外, MBF 表现为明显的疏水性, 其提高了 PBAT/MBF 复合材料的水蒸气阻隔性能<sup>[33]</sup>。但 MBF 质量分数的进一步增加使其团聚更明显, 薄膜内部产生了孔隙, 致使氧气和水蒸气透过量增加。

### 2.2.6 水解性能分析

图 9 为 PBAT/MBF 复合材料的水解失重曲线。

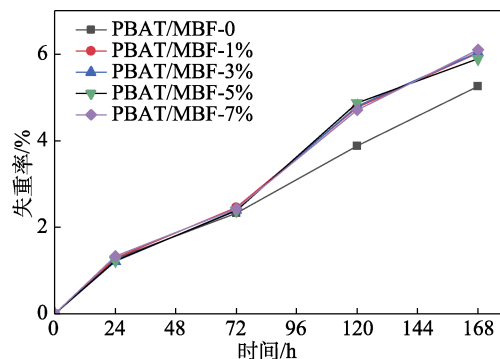


图 9 PBAT/MBF 复合材料的失重率

Fig. 9 Weight loss rates of PBAT/MBF composites

从图 9 可以看出, PBAT/MBF 复合材料在碱性水溶液中降解较为平稳, 168 h 时, 样品的失重率均 <6%; 另外, 还可以发现, MBF 质量分数对

PBAT/MBF 复合材料的失重无明显影响,表明 MBF 的添加对 PBAT 水解性能的影响很小。

### 3 结论

BF 经丙酮预处理,再经 KH550 改性获得了 MBF。采用熔融共混法,通过双螺杆挤出机制备了 PBAT/MBF 复合材料。

(1) MBF 均匀分散在 PBAT 基体中,表现出良好的相容性。当质量分数增至 7% 时,MBF 在 PBAT 基体中产生了明显的团聚,导致 PBAT/MBF 复合材料内部出现明显孔隙。

(2) 适量 MBF 分散在 PBAT 基体中,起到异相成核作用,显著提升 PBAT/MBF 复合材料的结晶温度。

(3) PBAT/MBF-5% 的力学性能最佳,断裂伸长率和弹性模量分别为  $790\% \pm 61\%$  和  $(85 \pm 4)$  MPa。

(4) MBF 可以促进 PBAT 的结晶,降低自由体积,延长氧气和水蒸气的渗透路径,提升 PBAT 的阻隔性能,但对 PBAT 水解性能的影响很小。

#### 参考文献:

- [1] 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: 137822.
- [2] CHEN X S (陈学思), CHEN G Q (陈国强), TAO Y H (陶友华), *et al.* Research progress in eco-polymers[J]. *Acta polymerica sinica (高分子学报)*, 2019, 50(10): 1068-1082.
- [3] BUMBUDSANPHAROKE N, HARNKARNSUJARIT N, CHONGCHAROENYANON B, *et al.* Enhanced properties of PBAT/TPS biopolymer blend with CuO nanoparticles for promising active packaging[J]. *Food Packaging Shelf Life*, 2023, 37: 101072.
- [4] WANG B (王波), MAO S D (毛双丹), LIN F H (林福华), *et al.* Effect of modified attapulgite on flame retardancy of the PBAT[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1562-1569.
- [5] HUANG R (黄睿), LI X Q (李小泉), BIAN F P (卞福萍), *et al.* Preparation and properties of functionalized nanocellulose PLA/PBAT composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1253-1263.
- [6] KIM J, BANG J, PARK S, *et al.* Enhanced barrier properties of biodegradable PBAT/acetylated lignin films[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 37: 00686.
- [7] SHANG X Y (尚晓煜), XUE Y (薛禹), LI K T (李坤天), *et al.* Preparation and properties of vermiculite/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1767-1775.
- [8] PERUMAL N, SREEKANTAN S, HAMID Z A, *et al.* Effect of plasticizer and compatibilizer on properties of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with acetylated starch[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, 32: 289-302.
- [9] WANG Z R, JIN K X, LIM K H, *et al.* Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites reinforced with *in situ* fibrillated nanocelluloses[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11: 9947-9955.
- [10] CHEN Y J, DAI J, SHEN X, *et al.* Xylan cinnamoylation for reinforcing poly(butylene adipate-co-terephthalate): Molecule design and interaction optimization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 326: 121592.
- [11] ARSLAN O N, GÜNTÜRKÜN D, GÖKSU Y A, *et al.* Poly(glycidyl methacrylate) modified cellulose nanocrystals and their PBAT-based nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126851.
- [12] LOPRESTO V, LEONE C, IORIO I D. Mechanical characterization of basalt fiber reinforced plastic[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(4): 717-723.
- [13] WANG X, WU Z S, WU G, *et al.* Enhancement of basalt FRP by hybridization for long-span cable-stayed bridge[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 44: 184-192.
- [14] SIM J, PARK C, MOON D Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2005, 36(6): 504-512.
- [15] CHOWDHURY I R, NASH N H, PORTELA A, *et al.* Analysis of failure modes for a non-crimp basalt fiber reinforced epoxy composite under flexural and interlaminar shear loading[J]. *Composite Structures*, 2020, 245: 112317.
- [16] LEE T W, LEE S, PARK S M. Mechanical, thermomechanical, and local anisotropy analyses of long basalt fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composite Structures*, 2019, 222: 110917.
- [17] ZHOU A, YU Z C, WEI H N, *et al.* Understanding the toughening mechanism of silane coupling agents in the interfacial bonding in steel fiber-reinforced cementitious composites[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12: 44163-44171.
- [18] PAN H W, WANG X Y, JIA S L, *et al.* Fiber-induced crystallization in polymer composites: A comparative study on poly(lactic acid) composites filled with basalt fiber and fiber powder[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 45-54.
- [19] BAI J, PEI H J, ZHOU X P, *et al.* Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 143: 110198.
- [20] Standardization Administration of China. Determination of tensile properties of plastics: GB/T 1040.2—2022[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2022.
- [21] Standardization Administration of China. Plastics—Film and sheeting—Determination of gas-transmission rate: GB/T 1038.1—2022[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2022.
- [22] Standardization Administration of China. Test method for water vapor transmission of plastic film and sheet: GB/T 1037—2021[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2021.
- [23] AFROZ M, PATNAIKUNI I, VENKATESAN S. Chemical durability and performance of modified basalt fiber in concrete medium[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 154: 191-203.
- [24] YANG F, QIU Z B. Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organomodified montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(3): 1426-1434.
- [25] SONG J S, ZHOU H F, WANG X D, *et al.* Role of chain extension in the rheological properties, crystallization behaviors, and microcellular foaming performances of poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(14): 47322.
- [26] CHEN J H, CHEN C C, YANG M C. Characterization of nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending with organoclay[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(6): 2151-2159.
- [27] NUNES E, SOUZA A, ROSA D. Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO<sub>3</sub> into PBAT matrix[J]. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(10): 1373-1382.
- [28] KARGARZADEH H, GALESKI A, PAWLAK A. PBAT green composites: Effects of Kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties[J]. *Polymer*, 2020, 203: 122748.