http://pmse.scu.edu.cn

硅酸盐填充聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯/聚乳酸生物降解薄膜的制备与性能

马发行[1]，尚祖明[2]，俞利生[2]，王 莹[3]，孙稚菁[3]，冷雪菲[1]，魏志勇[1]，桑 琳[3,4]

（1. 大连理工大学 化工学院 高分子科学与工程系，辽宁 大连 116024；2. 康辉新材料科技有限公司，辽宁 营口 115200；
3. 大连产品质量检验检测研究院有限公司，辽宁 大连 116630；4. 大连理工大学 汽车工程学院，辽宁 大连 116024）

摘要：采用熔融共混法通过双螺杆挤出机制备了不同种类硅酸盐填充聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯/聚乳酸（PBAT/PLA）材料并吹塑成膜，分析了层状和管柱状结构的硅酸盐及添加量对复合塑料薄膜力学性能、热性能、加工性能及阻隔性能的影响。结果表明，加入一定量的硅酸盐后，材料的热性能维持稳定；另一方面，硅酸盐充当了树脂基体的成核剂，起到了异相成核作用，使PBAT/PLA的结晶度有所提升。当有机改性蒙脱土与白云母添加量为10%~20%、埃洛石纳米管添加量为10%时，复合薄膜的拉伸性能与撕裂强度得到明显提升。硅酸盐的加入对PBAT/PLA薄膜的阻隔性能具有明显的提升作用。总体而言，层状结构白云母硅酸盐填充PBAT/PLA薄膜综合性能提升效果较好，在绿色包装和生物降解农膜覆盖领域具有潜在的应用价值。

关键词：聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯；硅酸盐；生物可降解材料；吹膜；阻隔性能
中图分类号：TQ320.72+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0035-09

聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯（PBAT）是一种新型的生物可降解塑料，具有较好的柔韧性能及成膜特性，是理想的绿色环保包装覆膜材料。然而，PBAT存在拉伸与撕裂强度较差、水汽阻隔性能低等不足，制约了其在特定领域（如食品包装、地膜等）的商业化规模应用。另一方面，相比于传统石油基不可降解塑料，生物可降解塑料仍存在原材料成本偏高的问题。因此，如何改善PBAT材料特性，有效降低PBAT材料成本成为当前学者们关注的重要课题。已有较多文献报道证实，将一定比例的聚乳酸（PLA）通过共混改性与PBAT复合，既可增强PBAT薄膜强度，又可调控其降解性能[1, 2]。

另一方面，将无机矿物填料填充到塑料中，可降低材料成本，并改善塑料体系的抗压、抗冲击、耐腐蚀等力学性能[3,4]。研究人员认为硅酸盐填充材料还能起到进一步提高阻隔性能的作用，这主要是由于分散在聚合物基体中的层状或管柱状结构的硅酸盐能增加气体或水分子的曲折扩散路径，降低扩散效率，从而提升复合体系的阻隔性能[5,6]。因此，在PBAT体系中引入硅酸盐无机填料，对提升性能与降低成本具有重要意义。

目前，常见的硅酸盐有蒙脱土（MMT）[7]、高岭土（Kaolin）[8]、埃洛石（HNT）[9]、云母（Mica）[10]和水滑石（LDH）[11]等，其大多数为片状结构，一部分为管柱状结构。本文通过熔融插层法分别将层状（蒙脱土、白云母）与管柱状（埃洛石纳米管，HNT）结构的硅酸盐引入到可降解PBAT/PLA体系中，研究了不同种类及不同含量硅酸盐的填充对PBAT/PLA薄膜加工流变性能、力学性能、热性能及阻隔性能的影响，为可降解薄膜体系在绿色包装及生物降解地膜的应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0188
收稿日期：2022-11-14
基金项目：中国博士后科学基金资助项目（2021M700643）；营口市企业•博士双创计划项目（2021）；国家市场监督管理总局技术保障专项项目（2021YJ028）
通讯联系人：桑琳，主要从事可降解材料改性与制品加工技术研究，E-mail: sanglin@dlut.edu.cn

PBAT：牌号KHB21AP11，康辉新材料科技有限公司，熔融指数(MFI)为3~5 g/10 min (190 ℃/2.16 kg)；PLA：LX175，Corbion道达尔公司，密度为1.25 g/ cm^3, MFI为3 g/10 min (190 ℃/2.16 kg)，熔点为160~170 ℃；有机改性蒙脱土（OMMT）、埃洛石纳米管（HNT）、白云母（MS）：河北石家庄灵寿东鑫矿产品加工厂。

双螺杆挤出机：SHJ-20，南京杰恩特机电有限公司；电热鼓风干燥箱：DHG-9240，上海一恒仪器有限公司；吹膜机：SCM25，张家港市联江机械有限公司；扫描电子显微镜：QUANTA 450，日本株式会社日立高新技术；X射线衍射仪：D/Max 2400，日本理学制制作所；热重分析仪：Q500，美国TA公司；差示扫描量热仪：Q25，美国TA公司；流变仪：AR2000ex，美国TA公司；水蒸气透过测量仪：W3/031，济南兰光机电技术有限公司；气体渗透性测试仪：GDP-C，德国Brugger公司。

1.2 样品制备

首先将PBAT、PLA和3种硅酸盐填料在电热鼓风干燥箱中干燥24 h，以去除聚合物中残留的水分。室温将聚合物粒料与硅酸盐填料在高速混合器中按照预设比例预混合15 min。然后，采用双螺杆挤出机将混合物加热熔融一步挤出（150~190 ℃）。挤出物通过水冷造粒后，60 ℃干燥24 h。共混组分比例及编码命名见Tab.1，其中PBAT与PLA的质量比固定为70:30，未填充硅酸盐填料的PBAT/PLA复合材料作为本文的试验对照。PBAT/PLA/硅酸盐薄膜由熔融挤出吹膜制备，熔融区（1~3区）温度分别设定为180 ℃，185 ℃和185 ℃；混合区和模口温度为180 ℃和185 ℃。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜（SEM）表征：薄膜样品在液氮中低温脆断覆导电胶并镀金，在20 kV的加速电压下观察断面形貌。

1.3.2 X射线衍射（XRD）分析：衍射角2θ范围为5°~40°，扫描速度为10 (°)/min。

1.3.3 力学性能测试：根据国标GB/T 1040.3-2006测试，采用材料试验机对哑铃形薄膜样品进行测试，拉伸速率为300 mm/min。每种样品取4个平行样，测试后取平均值。

1.3.4 热性能表征

(1)热重分析（TGA）：在氮气气氛下(气体流速50 mL/min)，以10 ℃/min的速率将样品从25 ℃加热到800 ℃。

Tab. 1 Allocation ratio of PBAT/PLA/silicate ternary composites

Samples	*w*(PBAT)/%	*w*(PLA)/%	*w*(Silicates)/%
PBAT/PLA	70	30	
PBAT/PLA/OMMT	63	27	10
	56	24	20
	49	21	30
PBAT/PLA/MS	63	27	10
	56	24	20
	49	21	30
PBAT/PLA/HNT	66.5	28.5	5
	63	27	10

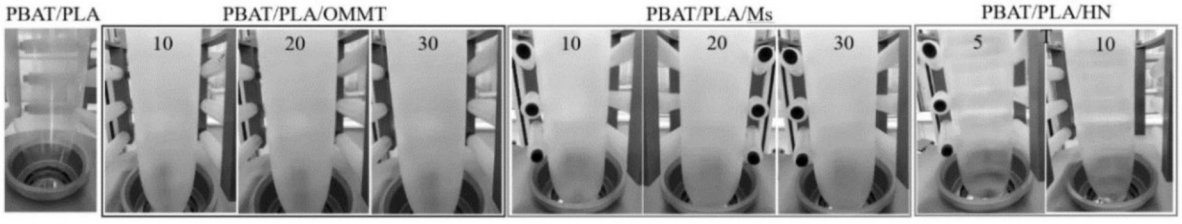


Fig. 1 PBAT/PLA films filled with different silicates blown into composite films

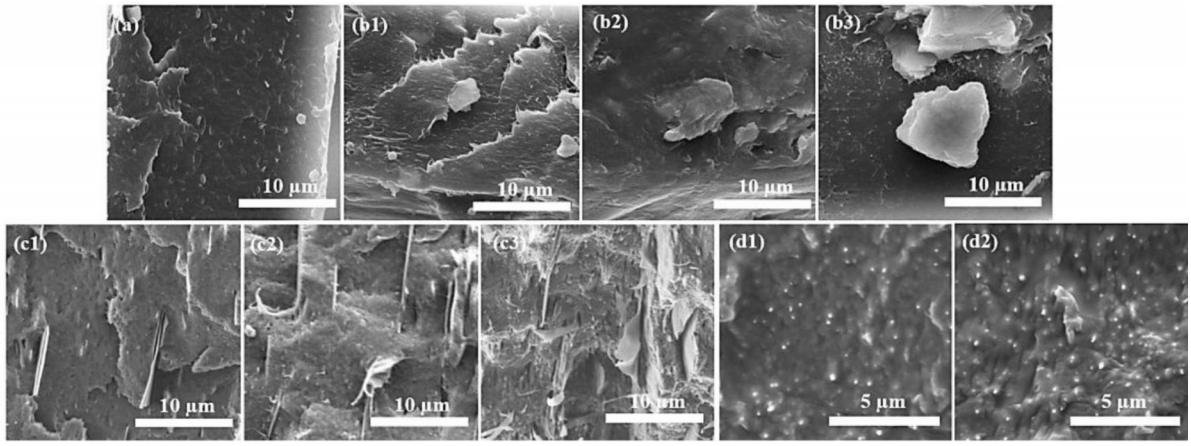


Fig. 2 Cross-sectional microstructure of (a) PBAT/PLA, (b1) PBAT/PLA/OMNT10, (b2) PBAT/PLA/OMNT20, (b3) PBAT/PLA/OMNT30, (c1) PBAT/PLA/MS10, (c2) PBAT/PLA/MS20, (c3) PBAT/PLA/MS30, (d1) PBAT/PLA/HNT5 and (d2) PBAT/PLA/HNT10 by scanning electron microscopy

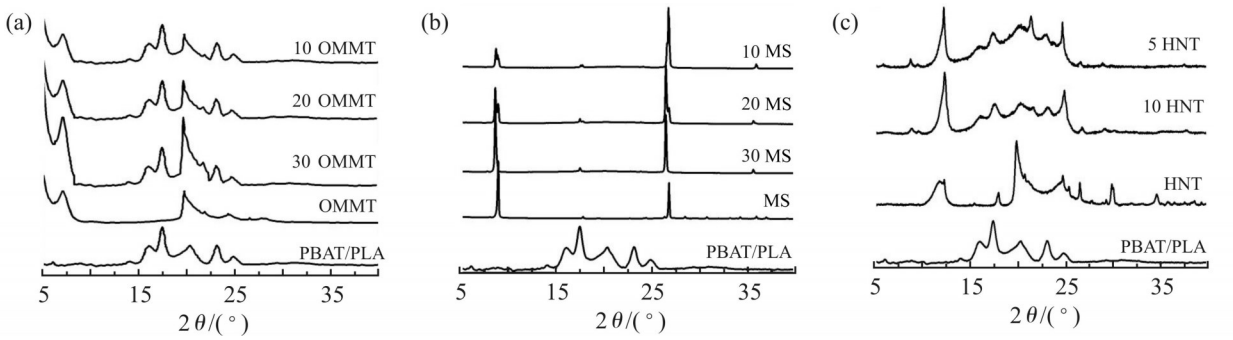


Fig. 3 XRD patterns of (a) PBAT/PLA/OMMT, (b) PBAT/PLA/MS and (c)PBAT/PLA/HNT composite films

(2)差示扫描量热分析(DSC):在氮气气氛下(气体流速 50 mL/min),从 25 ℃加热到 200 ℃,熔融保持 2 min 后,冷却至-50 ℃。加热和冷却速率均为 10 ℃/min。样品中 PLA 的结晶度(χ_C,%)由式(1)确定

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{W_{PLA} \cdot \Delta H^0_m} \quad (1)$$

式中:ΔH_m——样品熔化焓;ΔH_{cc}——冷结晶焓;W_{PLA}——共混物中 PLA(结晶型)的质量分数;ΔH^0_m——100%结晶型聚合物的理论熔化焓,PLA 的 ΔH^0_m值为 93.6 J/g[12]。

1.3.5 流变性能分析:测试样品放置在直径 25 mm 平行板上,在 185 mm 处进行测试。动态扫频范围为 0.1~100 rad/s,线性黏弹性区域应变为 1%。

1.3.6 水蒸气透过性测试:根据国标 GB/T 1037-1988 测定薄膜样品的水分透过率。薄膜直径为 74 mm,测定温度为 38 ℃,相对湿度为 10%,杯中湿度为 100%,测试时间为 48 h。

1.3.7 氧透过性测试:根据国标 GB/T 1038-2000 压差法测定薄膜样品的氧透过性。薄膜正方形,尺寸 108 mm×108 mm。每种样品氧透过性测试 3 次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面形态和断面微观形貌

由 Fig.1 可知,PBAT/PLA/OMNT,PBAT/PLA/MS 和 PBAT/PLA/HNT 均能通过吹膜工艺制备成均匀的复合薄膜。相比于纯 PBAT/PLA,引入硅酸盐填料对薄膜的透明度有一定影响,透明度随硅酸盐含量增加而变差。HNT 由于成本较另外 2 种硅酸盐高,填充量控制在 5%和 10%。

Fig.2 为不同种类及含量硅酸盐填充 PBAT/PLA 复合薄膜的扫描电镜断面形貌图。首先,对于 OMNT,填充量 10%较少时,OMNT 较好地分散于基体中;当质量分数增加至 30%时,部分层状结构颗粒暴露在基体外,说明过多填料影响树脂基体的包覆,对薄膜的力学性能造成不利影响。MS 填充的

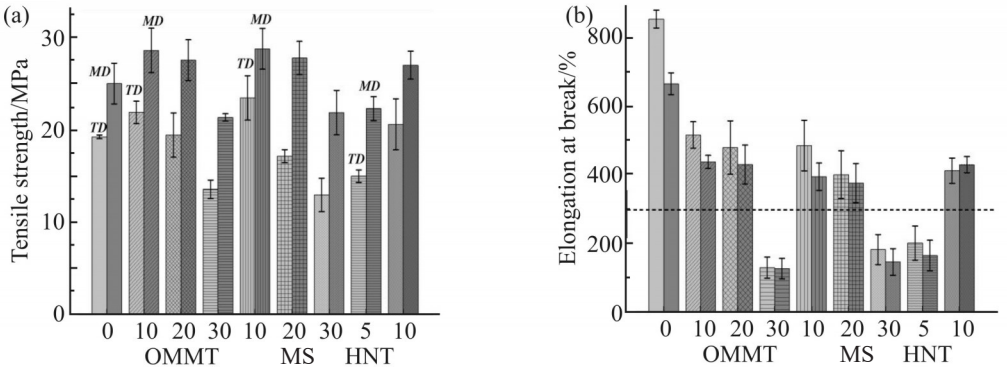


Fig. 4 (a)Tensile strength and (b)elongation at break of PBAT/PLA/OMMT, PBAT/PLA/MS and PBAT/PLA/HNT composite films

薄膜，层状结构较均匀地分散在PBAT/PLA基体中，说明熔融插层法有助于层状白云母片的均匀分布。高填充量（质量分数30%）薄膜淬断后形成了更多孔穴，将不利于受力时的应力传递。HNT填充的薄膜，埃洛石纳米管呈现管柱状截面，说明吹膜牵引对HNT起到一定的取向作用，添加量增加时发生少量团聚现象。由此可见，不同结构和含量的硅酸盐在聚合物基体中的分布情况不同，进而对力学性能将产生一定影响。

2.2 X射线衍射分析

如Fig.3所示，所有复合薄膜的XRD谱图均能检测到PBAT特征峰。其中，2θ值为16.2°，17.8°，20.6°，23.3°和24.9°分别对应于PBAT(011)，(101)，(100)和(111)晶面。Fig.3(a)中，检测到2θ在7°和20°为OMNT的特征峰[13]，且随OMNT填充量的增加，特征峰逐渐增强。Fig.3(b)中，MS特征峰值明显，与沈上越等[14]报道的特征峰相同，由于特征峰值较高，有机相的特征峰不明显。Fig.3(c)中，PBAT/PLA/HNT复合材料的XRD谱图变化趋势与OMNT和MS填充复合薄膜相似。HNT特征峰位置在12°，20°和24.8°左右，这与Li等[15]的研究吻合。XRD谱图证实硅酸盐被成功引入到了PBAT/PLA基体中，而硅酸盐并未改变聚合物的晶体结构与结晶形态。

2.3 力学性能分析

为了研究不同种类及含量硅酸盐对复合薄膜力学性能的影响，对薄膜拉伸性能和抗撕裂性能进行了测试。结果表明，纵向（沿机器方向，MD）拉伸强度均高于横向（TD）拉伸强度，这是因为薄膜在吹胀加工时，沿机器吹膜方向薄膜受到一定拉伸，促进了树脂基体分子链的取向排布及诱导结晶作用，有能力承受更大的拉伸作用力。其中，质量分数为10%与20%时，拉伸性能表现优异。如PBAT/PLA/OMNT10和10PBAT/PLA/MS10样品，其拉伸强度可实现(28.6±2.4) MPa和(28.8±2.2) MPa最佳强度值。当质量分数为30%时，拉伸强度呈现严重下降趋势，有些甚至低于纯PBAT/PLA薄膜强度。这是由于过多无机填料在基体内发生了团聚，导致了拉伸性能劣化，这一结果与前期PBAT/PLA/$CaCO_3$复合薄膜结果相似[16]。另一方面，硅酸盐填充引起了复合薄膜断裂伸长率的降低，相比于纯PBAT/PLA超过600%的断裂伸长率，PBAT/PLA/OMNT30，PBAT/PLA/MS30和PBAT/PLA/HNT5这3个样品的断裂伸长率下降尤为明显，纵向与横向的断裂伸长率低于200%，对薄膜的撕裂性能及柔韧性产生了较大的影响。

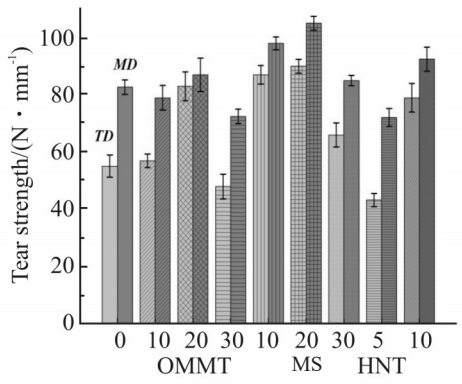


Fig. 5 Tear strength of PBAT/PLA/OMMT, PBAT/PLA/MS and PBAT/PLA/HNT composite films

Fig.5给出了不同硅酸盐填充复合薄膜的撕裂强度。其中，白云母填充系列PBAT/PLA薄膜具有最明显的抗撕裂提升效果，撕裂强度在PBAT/PLA/MS20样品中最高可达(105±2.5) N/mm。另外，PBAT/PLA/OMNT20与PBAT/PLA/HNT10具有一定的抗撕裂提升作用，性能均优于纯PBAT/PLA薄膜。硅酸盐对树脂基体的力学性能影响具有两面

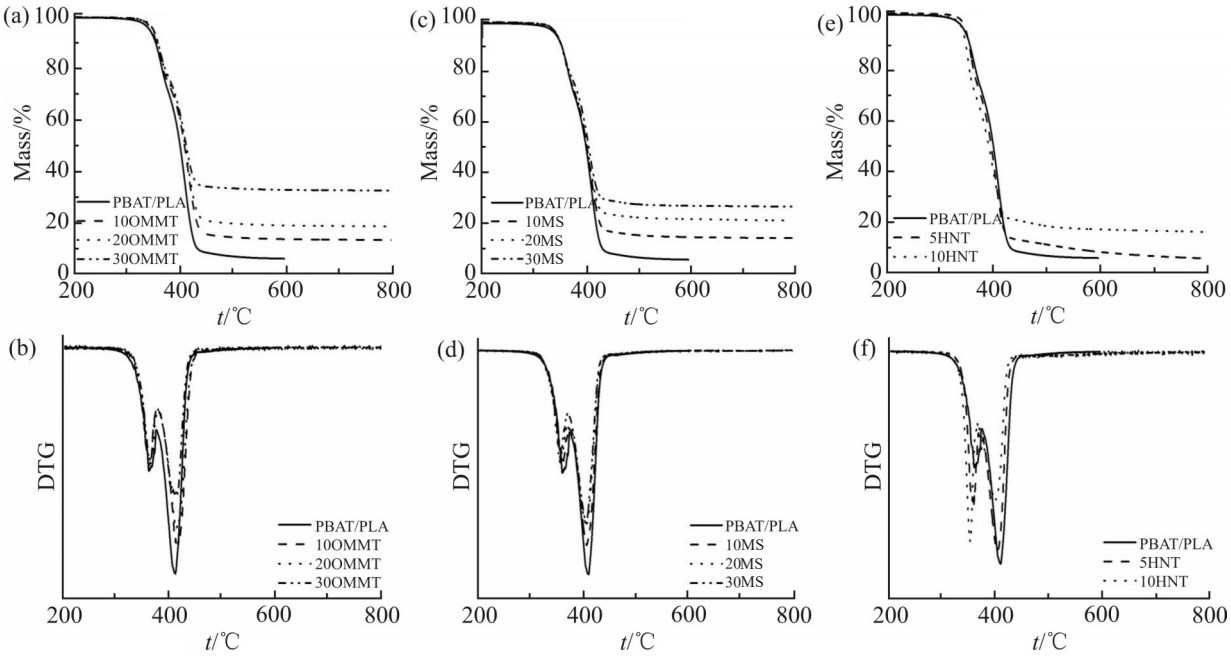


Fig. 6 TGA and DTG diagrams of PBAT/PLA/OMMT, PBAT/PLA/MS and PBAT/PLA/HNT composite films

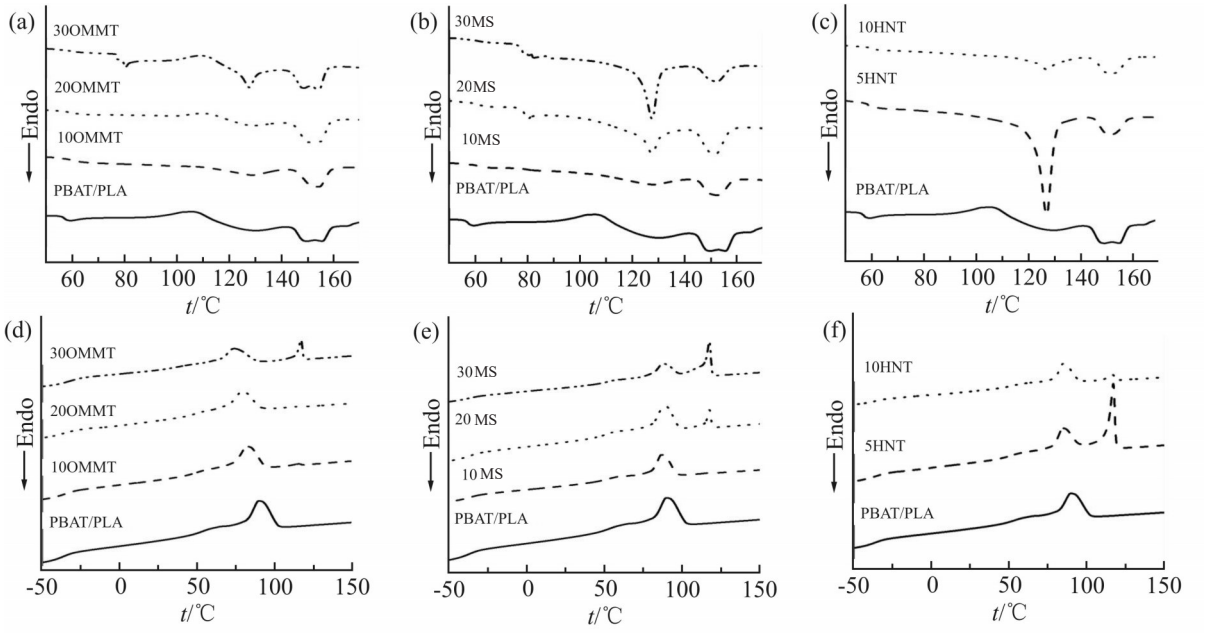


Fig. 7 First heating and subsequent cooling DSC curves of PBAT/PLA/ silicate composites

性,一方面硅酸盐增加了体系的刚性,加热熔融的聚合物分子链插层硅酸盐片状结构中促使分子链排列规整,力学性能增强;另一方面,硅酸盐加入量增加时产生的团聚造成了体系相容性变差,引起断裂伸长率及抗撕裂性能的下降。因此,较低含量比例的硅酸盐填充10%~20%对PBAT/PLA薄膜力学性能的增强较有利。

2.4　热性能分析

不同硅酸盐填充对PBAT/PLA复合材料热稳定性的影响如Fig.6所示。OMNT,MS与HNT具有很强的热稳定性,未在测试温度范围内发生明显的热分解现象。硅酸盐的引入没有对树脂体系的热稳定性产生明显的影响。TGA曲线出现的分段降解与DTG曲线热分解峰相对应,分别为PBAT与PLA的热分解峰。硅酸盐含量未对热分解峰产生明显的影响。

Tab. 2 Thermal parameters of PBAT/PLA and PBAT/PLA/ silicate composites from DSC curves

Samples	*w*(Silicates) /%	Thermal parameters /°C				$\Delta H_{m,PLA}$ /(J·g^{-1})	$\Delta H_{cc,PLA}$ /(J·g^{-1})	χ_{PLA} /%
		$T_{g(PBAT)}$	$T_{g(PLA)}$	$T_{m(PBAT)}$	$T_{m(PLA)}$			
PBAT/PLA		−29.7	60.5	130.9	152.2	7.76	6.2	5.6
PBAT/PLA/OMNT	10	−28.0	56.8	128.2	154.4	4.01		14.5
	20	−27.6	57.1	128.3	154.9	6.01	2.43	12.8
	30	−25.8	56.9	127.5	154.4	5.41	2.32	11.1
PBAT/PLA/MS	10	−29.8	59.3	127.5	152.3	3.07		12.8
	20	−29.6	58.3	127.5	152.2	3.78		13.1
	30	−29.2	59.7	127.4	152.3	3.63		12.6
PBAT/PLA/HNT	5	−29.4	58.6	127.5	152.5	3.87		13.8
	10	−29.5	59.8	128.0	152.9	4.31		15.4

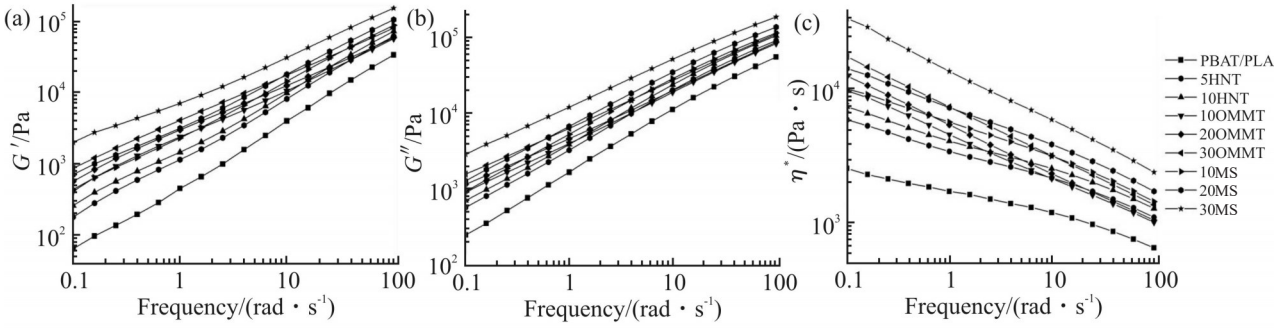


Fig. 8 Frequency dependence of (a)dynamic storage modulus (*G′*), (b)loss modulus (*G″*) and (c) complex viscosity (*η) of PBAT/PLA/ OMMT, PBAT/PLA/MS and PBAT/PLA/HNT composite films**

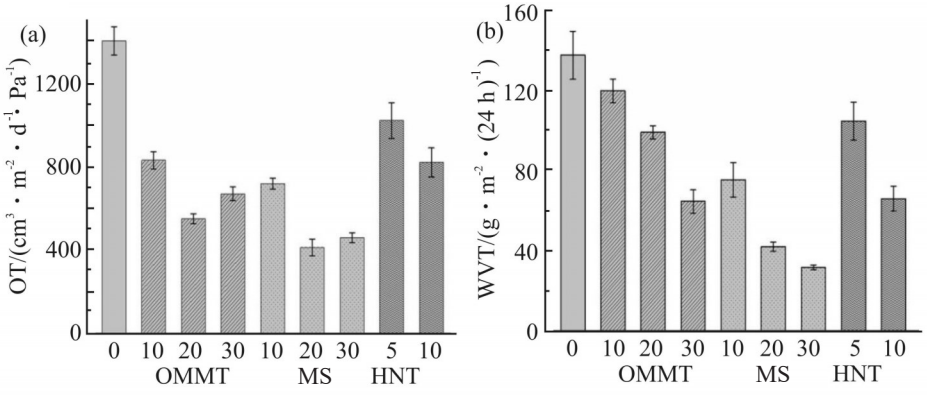


Fig. 9 (a) Oxygen permeability and (b) water vapor permeability of PBAT/PLA/OMMT, PBAT/PLA/MS and PBAT/PLA/HNT composite films

Fig.7为硅酸盐填充后PBAT/PLA/硅酸盐共混料的DSC一次升温与降温曲线,其中玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)、熔融焓(H_m)与冷结晶焓(H_{cc})数值统计于Tab.2中。从一次加热曲线可知,PBAT与PLA的T_g并未发生较大改变,说明体系中PBAT与PLA以两相形式存在,链段运动未受到影响。当硅酸盐含量较高时,即OMNT含量达到30%、MS含量20%~30%、HNT含量5%~10%时,观察到了较明显的PBAT熔融峰,说明硅酸盐对PBAT结晶起到了一定的促进作用。同时,PBAT/PLA/OMNT30,PBAT/PLA/MS20,PBAT/PLA/MS30和PBAT/PLA/HNT5样品中在降温曲线116 ℃附近出现了结晶峰(Fig.7(d~f)),硅酸盐在聚合物基体中起到了异相成核、诱导结晶的作用[17]。由于PBAT熔融峰是分布在120~130 ℃的宽峰,与PLA的冷结晶峰有一定交叉重叠,因此本文只计算了PLA的结晶度。由Tab.2知,硅酸盐加入明显提高了PLA的结晶度;随添加量增大,共混体系中PLA结晶度出现先增大后减小的趋势,这可能由于添加量过高时,硅酸盐发生内部团聚,成核作用减弱。

2.5　流变性能分析

通过流变考察硅酸盐对复合体系加工性能的影响。如Fig.8所示,储能模量(G')在填充硅酸盐后得到明显提升,且随填充量增加而增加。在较低的剪切频率下,不同材料之间的储能模量差别明显,这是因为低频剪切速率下难以将聚合物及填充的硅酸盐顺利解缠。损耗模量变化趋势与储能模量类似,填充量越大,颗粒与聚合物的摩擦程度增大,损耗模量消耗越多[18]。HNT对复合材料提升较低,OMMT次之,而MS填充时提升效果最好。根据Fig.8(c)可知,随着剪切速率加快,在加工温度相同的情况下,复数黏度(η^*)随着剪切速率的提高而下降,聚合物流动性能提高,有助于复合体系共混加工。

2.6　阻隔性能

Fig.9(a)为硅酸盐引入薄膜后氧气阻隔性能的变化情况。未填充的PBAT/PLA薄膜氧气阻隔系数(OT)值为1400 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot Pa)$;引入硅酸盐显著提升了复合薄膜的阻隔性能,且在较大含量添加时效果明显。相同含量添加时,OT值:HNT>OMNT>MS填充样品,引入MS效果最佳,OT值最低降至410 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot Pa)$(PBAT/PLA/MS20),这说明片状结构硅酸盐引入具有更好的氧气阻隔效果。Fig.9(b)进一步展示了硅酸盐对水蒸气阻隔性能的影响。未填充PBAT/PLA薄膜水蒸气透过率值(WVT)为138 $g/(m^2 \cdot 24\ h)$;层状和管柱状硅酸盐的引入均能有效提升水蒸气阻隔性能。水蒸气阻隔性能最好的是白云母,WVT值最低达到31.8 $g/(m^2 \cdot 24\ h)$(PBAT/PLA/MS30),较未填充薄膜提升了76%。10%添加量的PBAT/PLA/HNT样品也表现出了较好的阻隔性能66 $g/(m^2 \cdot 24\ h)$,较未填充PBAT/PLA提升了52%。相较于前两者,OMNT对水蒸气阻隔性能的提升有限。硅酸盐独特的层状或管柱状结构,使小分子在薄膜中扩散时产生“迷宫效应”,扩散路线延长,扩散效率减慢,因而保证了较好的阻隔性能[19]。同时,由电镜图Fig.2可知,虽然OMNT与MS均为层状结构,但OMNT层厚大,MS呈片状较薄,等量添加入基体后,MS可以更均匀地分散在基体中,延长了小分子扩散路径,因而实现了较好的阻隔性能。

3　结论

选用有机改性蒙脱土OMNT、白云母MS及埃洛石纳米管HNT不同的硅酸盐作填充材料,采用双螺杆挤出共混造粒及熔融吹膜技术制备了具有高阻隔性能的PBAT/PLA/硅酸盐薄膜,并进一步探讨了不同结构与含量的硅酸盐对PBAT/PLA薄膜力学性能、加工流变、热稳定性及阻隔性能的影响。结果表明,硅酸盐适量加入时,在聚合物基体中分散性较好,表现出较好的力学性能;当含量较高时,因分散不均匀或团聚等现象导致力学性能下降。硅酸盐的加入并未影响复合薄膜的热稳定性,但其具有的异相成核作用提高了聚合物体系的结晶性能。同时,硅酸盐的引入,特别是层状架构的白云母赋予了复合薄膜较好的阻隔性能。因此,硅酸盐填充的PBAT/PLA复合薄膜在绿色包装和生物降解农膜领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] Pietrosanto A, Scarfato P, Di Maio L, *et al*. Evaluation of the suitability of poly(lactide)/poly(butylene- adipate- co-terephthalate) blown films for chilled and frozen food packaging applications [J]. Polymers (Basel), 2020, 12: 804.

[2] Jalali Dil E, Favis B D. Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends [J]. Polymer, 2015, 76: 295-306.

[3] 王莉梅,云雪艳,成培芳,等.聚己二酸丁二醇-对苯二甲酸丁二酸酯/左旋聚乳酸/纳米SiO_2混薄膜的制备及其包装特性[J].高分子材料科学与工程, 2022,38(1):82-89.
Wang L M, Yun X Y, Cheng P F, *et al*. Preparation and packing properties of poly(butylene adipate terephthalate)/poly(L- lactic acid)/nano silicon dioxide blend films [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38(1):82-89.

[4] Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, *et al*. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non- porous particles nanocomposites: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 556: 393-418.

[5] Cui Y, Kumar S, Rao Kona B, *et al*. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites [J]. RSC Advances, 2015, 5: 63669-90.

[6] Murugesan S, Scheibel T. Copolymer/clay nanocomposites for biomedical applications [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1908101.

[7] De Carvalho L H, Nascimento Filho A A, Morais D D S. Preparation and characterization of extruded PBAT/organoclay films [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 8: 812-819.

[8] Girdthep S, Limwanich W, Punyodom W. Non- isothermal cold crystallization, melting, and moisture barrier properties of silver-loaded kaolinite filled poly(lactic acid) films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 276: 125227.

[9] Ko E, Kim T, Ahn J, *et al*. Synergic effect of HNT/oMMT bi-filler system for the mechanical enhancement of PLA/PBAT film [J]. Fibers and Polymers, 2021, 22: 2163-2169.

[10] Xia M, Shi K, Zhou M, *et al*. Effects of chain extender and uniaxial stretching on the properties of PLA/PPC/mica composites [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30: 2436-3446.

[11] 贾宪飞,张坤,米庆华, 等.聚乙烯/水滑石保温复合薄膜的制备及性能研究[J].中国塑料,2021,35(9): 46-54.
Jia X F, Zhang K, Mi Q H, *et al*. Preparation and properties of polyethylene/hydrotalcite thermal insulation composite films [J]. China Plastics, 2021, 35 (9): 46-54.

[12] Li C, Jiang T, Wang J, *et al*. Enhancing the oxygen- barrier properties of polylactide by tailoring the arrangement of crystalline lamellae [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6: 6247-6255.

[13] Anastasiadis S H, Chrissopoulou K, Frick B. Structure and dynamics in polymer/layered silicate nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 152: 33-39.

[14] 沈上越, 范力仁, 夏开胜, 等.微晶白云母/聚丙烯酸钠超强吸水性复合材料制备研究[J].矿物岩石, 2005,25(3):63-66.
Shen S Y, Fan L R, Xia K S, *et al*. Study on the preparation of superabsorbent composite of microcrystalline muscovite/ polyacrylic acid natrium[J]. Mineralogy and Petrology, 2005,25 (3): 63-66.

[15] Li Y, Li P, Wu M, *et al*. Halloysite nanotubes grafted polylactic acid and its composites with enhanced interfacial compatibility [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138: 49668.

[16] Ma F H, Wang B, Lei X F, *et al*. Biodegradable PBAT/PLA/$CaCO_3$ blowing films with enhanced mechanical and barrier properties: investigation of size and content of $CaCO_3$ particles [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2200135

[17] He X X, Wang X Q, Liu Y T, *et al*. Biodegradable PBAT/PLA packaging maintained the quality of postharvest shiitake mushroom by modified humidity and atmosphere[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100949.

[18] 王艳色,唐萍,李战胜,等.表征聚合物共混体系相容性的流变学方法[J].高分子通报, 2021(10): 79-85.
Wang Y S, Tang P, Li Z S, *et al*. A rheological method to

characterize the compatibility of polymer blends[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2021(10): 79-85.

[19] 张居正,宋国军,赵志伟,等. 有机蒙脱土对五层共挤聚烯烃棚膜性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 37-42.

Zhang J Z, Song G J, Zhao Z W, *et al*. Effects of organically modified montmorillonite on properties of five-layer coextrusion polyolefin greenhouse films[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 37-42.

Preparation and Characterization of Silicate-Filled Poly(butyleneadipate-co-terephthalate)/Poly(lactic acid) Blend Films

Fahang Ma[1], Zuming Shang[2], Lisheng Yu[2], Ying Wang[3], Zhijing Sun[3], Xuefei Leng[1], Zhiyong Wei[1], Lin Sang[3,4]

（*1. Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024,China*；*2. Kanghui New Material Technology Co.,Ltd, Yingkou 115200,China; 3. Dalian Product Quality Inspection and Testing Institute Co.,Ltd, Dalian 116630*；*4. School of Automotive Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024,China*）

ABSTRACT: Biodegradable silicate-filled poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/poly (lactic acid) (PBAT/PLA) blend films were prepared through melt-compounding and following film-blowing. The effect of silicate type and content on the mechanical performance, thermal stability, rheology behavior and barrier properties of the films were investigated. The results show that the thermal stability is well maintained for all the PBAT/PLA/silicate composites. The addition of silicate acted as heterogeneous nucleation agent and contributes to an increased crystallinity of the PBAT/PLA matrix. Furthermore, when the content of organo-montmorillonite (OMNT), muscovite (MS) and halloysite nanotubes (HNT) reaches a certain content, the tensile strength, tear resistance and barrier properties are greatly enhanced. Above all, the addition of MS with layered structure into PBAT/PLA exhibits excellent film properties, which show great potential in green packaging and biodegradable film mulching.

Keywords: poly (butylene adipate-*co*-terephthalate); silicate; biodegradable polymer; extrusion blowing; barrier property