

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.030

增容 PLA/PBS 共混体系的研究进展

陶淑¹, 林旺阳²

(1. 南华大学数理学院, 湖南衡阳 421001; 2. 南华大学机械工程学院, 湖南衡阳 421001)

摘要: 介绍了聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯(PLA/PBS)复合体系的重要研究价值和潜在应用领域, 回顾了近几年国内外 PLA/PBS 复合材料增容改性的研究进展, 并对主要的增容方式进行归类。简述了增容剂增容、纳米填料增容、纤维材料增容及物理场增容等几种途径对 PLA/PBS 不相容体系的增容效果, 分析了上述增容作用与复合材料性能的影响关系。最后指出当前几种增容方式存在的问题和不足之处, 并提出利用环保型增容剂+生物基纳米材料/天然纤维协同增容增强, 开发拉伸流场+辐照协同的熔融共混工艺, 以及利用 3D/4D 打印技术成型具有复杂结构和功能的 PLA/PBS 制品, 是增容 PLA/PBS 共混体系的未来发展方向。

关键词: 聚乳酸; 聚丁二酸丁二醇酯; 相容性; 界面黏附力; 强度; 韧性

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0219-10

Research progress on compatibilizing PLA/PBS blends

TAO Shu¹, LIN Wangyang²

(1. School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. College of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract : This paper introduces the important research value and potential application fields of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)(PLA/PBS) composite systems, reviews the research progress in compatibilization modification of PLA/PBS composites both domestically and internationally in recent years, and classifies the main compatibilization strategies. It describes the compatibilization effects of several approaches, including compatibilizer addition, nanofiller incorporation, fiber material reinforcement, and physical field-assisted compatibilization, on the incompatible PLA/PBS system, and analyzes the correlation between aforementioned compatibilization effects and the properties of the composites. Finally, the existing problems and shortcomings of current compatibilization methods are pointed out, and it is proposed that utilizing environmentally friendly compatibilizers combined with bio-based nanomaterials/natural fibers for synergistic compatibilization and enhancement, developing a melt blending process synergized by extensional flow fields and irradiation as well as employing 3D/4D printing technologies to fabricate PLA/PBS products with complex structures and functionalities are the future development directions for compatibilizing PLA/PBS blends.

Keywords : poly(lactic acid) ; poly(butylene succinate) ; compatibility ; interfacial adhesion ; strength ; toughness

塑料存在于我们日常生活中的几乎所有物品中, 包括服装、家具、包装和交通工具等。然而塑料的广泛使用引发了严重问题: 一方面, 塑料的生产消耗了相当比例的全球化石资源, 使得可再生塑料的开发日益迫切; 另一方面, 迄今为止生产的塑料中约 3/4 成为废弃物, 对地球生态环境产生负面影响^[1]。国家“十四五”规划中强调, 绿色制造和可持续发展战略要相契合。为解决塑料污染问题, 传统塑料正逐步被生

物可降解塑料替代。生物可降解塑料可被微生物分解为生物质、水和二氧化碳, 部分可降解聚合物甚至可转化为堆肥, 实现塑料产品的回收再利用^[2]。

在目前已开发的各种生物基、可降解聚合物中, 聚乳酸 [Poly (lactic acid), PLA] 近年来受到最多关注。PLA 是一种来源于玉米、土豆等可再生资源的生物基脂肪族聚酯, 具有优异的生物降解性、生物相容性、易加工性、高拉伸强度和高

基金项目: 南华大学博士科研启动基金(200XQD073)

通信作者: 林旺阳, 博士, 讲师, 研究方向为聚合物复合材料共混加工

收稿日期: 2025-09-15

引用格式: 陶淑, 林旺阳. 增容 PLA/PBS 共混体系的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 219-228.

TAO Shu, LIN Wangyang. Research progress on compatibilizing PLA/PBS blends[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 219-228.

模量等优点,能应用在生物医学、食品包装和3D打印领域,因而是石油基聚合物最经济的替代品^[3]。然而PLA存在脆性高、热稳定性差等缺陷,限制了其广泛应用。因此大量研究致力于增韧PLA,其中混合柔性的可降解聚合物被证明是增韧PLA的最佳途径之一,不仅大幅度提高了PLA产品的韧性,还能保持其可降解性^[4]。聚丁二酸丁二醇酯[Poly(butylene succinate), PBS]因其优异的柔韧性和热稳定性成为共混增韧PLA的理想选择之一^[5]。通过优化共混比例和特性,可定制材料性能和使用寿命,在包装^[6]、纺织^[7-8]、医疗^[9-10]、汽车业^[11]等领域具有巨大的应用潜力,这推动了PLA/PBS共混体系的研究热潮达到新高度。

然而由于PLA与PBS的分子结构、结晶速率、界面作用等差异,二者相容性较差,共混物会产生明显的相分离,相形态呈现“海岛”结构^[12],导致共混体系的强度和韧性均下降^[13-14]。因此通过增容作用或改进共混工艺,提高PLA/PBS共混体系的相容性,是实现PBS增韧PLA的关键^[15]。目前增容PLA/PBS共混体系的常规途径包括引入增容剂、纳米填料和纤维材料等诱导增容,以及利用振动力场、拉伸流场和辐照处理等物理增容。

近年来,增材制造(又称3D打印)技术为PLA/PBS共混体系的发展提供了新的途径,基于熔融沉积成型(FDM)的PLA/PBS复合材料的3D打印方法是热门的新技术之一^[16-17]。此外PLA表现出显著的形状记忆性能,受到适当的刺激时,能从暂时状态转变为记忆的永久初始状态^[18]。形状记忆特性进一步推动了3D打印技术的发展,4D打印技术应运而生,4D打印是将时间作为3D打印的第四维,打印的架构在外界刺激下能随时间转变。4D打印制备的PLA/PBS复合材料的形状恢复率超过了90%,并在生物学领域,特别是在介入手术中具有重要的应用潜力^[19-20]。然而作为一种成型方法,3D/4D打印技术在增容PLA/PBS共混体系方面成效甚微。

笔者以提高PLA和PBS的相容性为主线,总结了近年来PLA/PBS共混体系[文中所述共混体系采用“A/B/C (a/b/c)”格式命名,其中括号内数值a,b,c分别对应组分A,B,C的质量分数,数值后省略“%”;未提及比例的共混体系中PLA/PBS质量比均为4/1]的研究进展。在此基础上,对增容PLA/PBS共混体系的方法进行了展望,为可降解聚合物共混材料的开发提供理论依据和实践指导。

1 增容剂增容

加入增容剂可以增强PLA和PBS之间的黏附力,提高体系的相容性。根据是否发生化学反应,可将增容剂分为反应型增容剂和非反应型增容剂。

1.1 反应型增容剂

反应型增容剂能在两种基体之间的界面发生化学反应,形成增强混合物界面作用的共聚物。常见的是扩链剂,包括含环氧类和异氰酸酯类扩链剂等。

1.1.1 环氧类扩链剂

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的共聚物是最常用的环氧类扩链剂,包括苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(ADR)^[21]、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)及环氧化大豆油(ESO)等。

陈文婷等^[22]在PLA/PBS体系中加入少量的ADR,通过熔融共混发现,ADR分子链上的环氧基团分别与PLA和PBS的端基发生化学反应,增强了界面黏结程度。结果表明,加入质量分数0.65%ADR的三元复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别达到了43.6 MPa, 524%和4.66 kJ/m²,相比PLA/PBS二元复合材料分别提高了15.2%, 22.4%和30.5%。杨皓然等^[23]也利用转矩流变仪制备了ADR和PLA/PBS共混体系。随着ADR含量的增加,三元共混材料的拉伸性能和冲击强度先升后降;其中拉伸强度均高于45 MPa,提升了10%;而冲击强度显著增强,ADR质量分数为1%的三元复合样品的冲击强度达到了32.8 kJ/m²,相比PLA/PBS样品提高了6倍,且断裂伸长率和拉伸模量达到了PLA/PBS样品的同等水平。相形态的变化表明,韧性的大幅度提高,归功于ADR对PLA/PBS共混体系的强大增容作用。

Xue等^[24-25]用密炼机制备了PLA/PBS/EGMA (90-x/10-x)复合材料。研究发现,EGMA与PLA和PBS的端基发生原位反应形成接枝共聚物,诱导两相界面形成三维星形结构,成为PLA和PBS相之间的桥梁。得益于这种结构,高温(90℃)储能模量从二元样品的192 MPa增加到含PLA/PBS/EGMA (78/10/12)三元样品的225 MPa,冲击强度从15.2 kJ/m²增加到160.3 kJ/m²,提高了10倍;断裂伸长率从44%提升至460%,提高了9倍。

Zhang等^[26]合成了嵌段共聚物PBS (25%)-聚左旋乳酸(PLLA)和三臂嵌段共聚物[PLLA-b-聚甲基丙烯酸甘油酯(PGMA)]₃,然后将两种嵌段共聚物与PLLA/PBS (70/30)手动混合均匀后,利用转矩流变仪熔融共混得到1 mm厚片材样品。(PLLA-b-PGMA)₃的环氧基团能与PLLA和PBS的端基反应,得到稳定的支化结构。相形态显示,共聚物的加入大大提高了PLLA/PBS共混物的相容性。结果表明,PBS (25%)-PLLA和(PLLA-b-PGMA)₃的加入显著提高了PLLA/PBS共混物的断裂应力和断裂伸长率,并能保持固有的拉伸强度,说明共混物的拉伸韧性得到明显提高。此外四元复合材料表现出强烈的应变硬化行为,表明熔体强度大大提高。

Gu等^[27]合成了PBS-苯乙烯(St)-GMA-PLLA (SGL)和PBS-St-GMA-聚右旋乳酸(PDLA)(SGD)两种反应型增容剂,并将其加入PLA/PBS共混体系,通过熔融混合和注塑成型为PLLA/PBS/(SGL/SGD)(70/30/x)复合材料样品,分别命名为L/S-xL和L/S-xD。研究表明,两种增容剂都能显著提高PLA/PBS共混物的相容性,因而PLA/PBS共混物的拉伸和冲击性能都随着增容剂含量的增加而提高。相比之下,PLA/PBS/SGD样品展现出更为优异的综合力学性能,L/S-5D样品的拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率和冲击强度分别

达到了45 MPa, 2.3 GPa, 273%和34.4 kJ/m², 分别是PLA/PBS样品的1.6, 1.8, 10和5.3倍, 而L/S-5L样品分别是PLA/PBS的1.24, 1.28, 12和1.3倍。这种变化是由于SGD能通过原位反应在PLA和PBS界面上形成PLA的立构复合晶体, 不仅增强了界面黏附力并诱导了相形态演变, 还充当了加速结晶的成核位点。此外, L/S-5D样品在退火后表现出优异的耐热性, 远超过PLA/PBS共混物。

Zhao等^[28]则利用少量的环氧官能化甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(PMMA-GMA)与PLA/PBS等重体系熔融混合。研究表明, 由于GMA的环氧基团与PLA和PBS的端基反应, 两相之间的界面相容性得到改善, 显著提高了共混物的黏度。随着PMMA-GMA含量的提高, PLA/PBS/PMMA-GMA材料受力后基体塑性变形增多, 且两相界面黏附力增强, 使复合体系的韧性、黏度不断提升。PMMA-GMA质量分数为7%时, PLA/PBS/PMMA-GMA样品具有最优的综合力学性能, 断裂伸长率和冲击强度分别为463.5%和33.03 kJ/m², 是PLA/PBS样品的31.4和3.9倍。

Ge等^[29]利用ESO增韧PLA/PBS (70/30)体系, 并加入质量分数1%的增容剂ADR, 通过熔融混合制备了共混体系样品。从相形态可看出, ESO对PLA和PBS的界面结合力贡献有限, 提高ESO含量也并不能改善界面结合力。而再加入ADR后, PBS的粒径进一步细化, 且与PLA基体结合得更紧密, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试证实, 这是由于ADR能与PLA、PBS和ESO发生原位反应形成接枝共聚物, 大幅度增强了各相之间的黏附力和相容性。结果表明, PLA/PBS样品的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别为55 MPa, 244%和2.9 kJ/m²; 相比之下, PLA/PBS/ESO样品的冲击强度提高了1倍, 而拉伸强度小幅度降低, 意外的是断裂伸长率数量级降低; 再引入ADR之后, 四元样品的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度相比三元样品大幅度提升, ESO质量分数为10%时, 四元样品的拉伸强度约为45 MPa、断裂伸长率超过300%、冲击强度接近70 kJ/m²。

环氧类扩链剂具有高效增容作用, 能显著提高复合体系的性能。其中EGMA, ADR增容效果更好, 但是合成成本更高、有一定的毒性; 而ESO来源于天然植物油, 具有环境友好性, 但增容效果不足。

1.1.2 异氰酸酯类扩链剂

余秋豪等^[30]研究发现, 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)能与PLA和PBS的端基分别反应, 细化分散相的尺寸, 增强混合体系的相容性。结果显示, 添加质量分数0.5%MDI的三元样品剪切黏度明显提高, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到53.2 MPa和256%, 相比PLA/PBS样品分别提高11%和57%。Seo等^[31]将MDI和马来酸酐(MA)与PLA/PBS/木粉(WF)(35/35/30)体系共混, 通过双螺杆挤出和注塑成型后得到样品。FTIR和相形态分析表明, MDI和MA的加入都显著增强了PLA、PBS、WF的界面黏附力, 说明MDI和MA都能提高三元体系的相容性。其中MDI对PLA/PBS/WF复合

体系的拉伸、弯曲和冲击强度提升更大, 而MA对拉伸和弯曲模量提升更大。同时掺杂MDI和MA的PLA/PBS/WF复合材料能实现强度和模量的平衡, 也呈现出最优的热稳定性。此外, MDI和MA的加入分别提高了PLA/PBS/WF体系的玻璃化转变温度和结晶度。因此少量的MDI/MA混合, 能显著增容PLA/PBS/WF复合体系, 并实现平衡的机械性能。

刘洒文等^[32]在熔融混合时先加入2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉(PBO)与基体相的端羧基反应, 再加入MDI与端羟基反应, 制备了PLA/PBS/PBO/MDI (60/20/x/y)复合材料。结果表明, 增容剂的加入, 显著提高了复合体系的力学性能。PBO质量分数1.8%的PLA/PBS/PBO样品拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别为52.6 MPa, 75.6%和6.2 kJ/m²; 再加入质量分数1.8%的MDI后, 四元样品的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别提升到72 MPa, 129%和12.7 kJ/m², 是PLA/PBS样品的2.4, 25和2.2倍。

Huang等^[33]以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为PLA/PBS (70/30)体系的增容剂, 利用拉伸形变主导的叶片挤出机进行熔融共混。研究发现HDI使PLA/PBS共混物的黏度在低频下显著增加, 微观形貌表征显示PBS颗粒的尺寸减小, 共混物的相形态从海岛结构转变为连续结构, 表明PBS和PLA之间发生了界面反应, 使两相界面黏附力提高, 说明HDI起到了良好的增容作用。增容后的共混物受到外力作用时, PBS和PLA相之间的脱黏效应导致基体产生大变形, 使得抗冲击性和断裂伸长率得到了改善。HDI质量分数为2%的PLA/PBS/HDI样品, 退火处理相比未退火处理, PLA和PBS结晶度分别提高了16和6倍; 断裂伸长率和冲击强度分别提高了4.5和3.5倍, 接近于PLA/PBS样品的15.4和13倍。

异氰酸酯类扩链剂成本较低, 也是高效的界面增容剂, 能大幅度细化分散相尺寸, 提升两相界面黏结力, 增强复合体系的力学性能, 但毒性问题制约其应用范围。

反应共混是效果最为明显的增容方式, 能大幅度细化分散相的尺寸, 在PLA和PBS的界面形成稳定的、难断裂的接枝共聚物, 从而充分发挥出PBS相的增韧作用, 常常可得到超韧性的PLA/PBS多元复合材料。此外作为一种反应型增容剂, ESO来源于自然界的大豆, 兼具环境友好性和较好的增容效果。然而大多数反应型增容剂具有一定毒性或合成过程产生有害物质, 反应过程也不易控制, 且界面反应产生的接枝共聚物不仅降低了复合体系的生物可降解性能, 还提高了体系的黏度, 降低了体系的加工流动性, 因而限制了PLA/PBS复合材料的应用范围, 并非最为理想的增容剂。

1.2 非反应型增容剂

非反应型增容剂是指与PLA和/或PBS相容的嵌段共聚物以及某些聚合物, 它们可诱导分散相在基体中的形态变化, 提高PLA和PBS界面黏附力。

1.2.1 嵌段共聚物

Supthanyakul等^[34]合成了三嵌段共聚物PLLA-b-PBS-b-PLLA, 并将其作为PLA/PBS体系的增容剂, 通过溶液法制

备了三元复合材料薄膜。与 PLA/PBS 薄膜相比,增容剂质量分数为 2% 的样品玻璃化转变温度(T_g)降低了约 30 °C,断裂伸长率和透明度分别提高了 2 倍和 5 倍。Zhang 等^[35]则合成了两种 PLA 与 PBS 的共聚物 P (BS-co-LA),分别为无规共聚物 P (BS-ra-LA)和嵌段共聚物 P (BS-hb-LA),然后在 PBS/PLA 均重体系分别加入质量分数 5% 的两种共聚物,通过双螺杆挤出后注塑成型为样品。研究结果表明,与短嵌段链的 P (BS-ra-LA)相比,长嵌段链的 P (BS-hb-LA)显著提高了复合材料的相容性,从而显著呈现出更高的断裂伸长率、拉伸强度和冲击强度。此外相比 PBS/PLA 复合材料, P (BS-ra-LA)增容复合材料的断裂伸长率和冲击强度基本不变,拉伸强度甚至降低了;而 P (BS-hb-LA)增容复合材料的断裂伸长率和冲击强度明显提高,拉伸强度保持不变。Ding 等^[36]则将质量分数 3% 的聚乳酸-单甲氧基聚乙二醇二嵌段共聚物 (MPEG-PLA)与 PLA/PBS (70/30)熔融共混。MPEG-PLA 的加入显著改善了共混物的相容性,分散相的粒径从 2 μm 减小到 0.3 μm ,断裂伸长率从 45% 提高至 234%,拉伸韧性显著增强。虽然嵌段共聚物可提高 PLA/PBS 体系的相容性,但成本高、合成工艺复杂,且增容效果低于反应型增容剂。

1.2.2 其他聚合物

由于 PLA 和 PBS 均含有极性酯键,而聚 ϵ -己内酯(PCL)是一种含有极性键且可生物降解的聚合物。因此,辜婷等^[37]将 PCL 与 PLA/PBS 共混,通过双螺杆挤出后注塑成型为样品。当 PCL 质量分数为 2% 时,PLA 与 PBS 的相容性显著增强,拉伸强度和冲击强度分别达到了 69.3 MPa 和 5.59 kJ/m²,相比 PLA/PBS 样品分别提高了 35.4% 和 76.9%。

聚乙二醇(PEG)具有较多的端羟基,与 PLA 相容性好,因而也可以充当 PLA/PBS 的增容剂。李翔宇等^[38]将质量分数 10% 的 PEG 与 PLA/PBS 体系熔融共混。结果表明,PEG 的存在使 PBS 相尺寸显著降低,由球形变为不规则的形状,且两相界面变模糊,说明分散相与 PLA 基体的相容性增强了。相比 PLA/PBS 样品,PLA/PBS/PEG 样品的冲击强度达到 4.71 kJ/m²,提高了 25.3%。付蕾等^[39]利用开炼机在不同加料顺序条件下熔融共混 PLA/PBS/PEG (80/20/20)体系,包括一步法和两步法。结果表明,先将 PLA 和 PBS 熔融混合,再加入 PEG 的加料方法可以有效避免 PEG 的氧化,实现 PEG 对 PLA/PBS 的界面增容,三元共混体系的界面几乎消失。因而热稳定性和结晶能力是最优的,拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 21.1 MPa 和 207%,相比 PLA/PBS 复合材料分别提高了近 0.5 倍和 8.4 倍。

Zhu 等^[40]通过双螺杆挤出机将质量分数 10% 的聚乙酸钠(PGA)和 PLA/PBS 熔融共混制备三元体系,并利用单螺杆挤出机制备了厚度为 0.105 mm 的流延膜。微观形貌显示, PBS 将 PGA 封装起来形成核壳结构,解决了 PGA 的快速水解问题。相比 PLA/PBS 样品,三元复合材料样品表现出更高的断裂伸长率、撕裂强度和紫外线屏蔽性能,以及相当的氧气和二氧化碳阻隔性能。PLA/PBS/PGA (50/40/10)样品

的断裂伸长率和撕裂强度为 470% 和 155 kN/m,相比 PLA/PBS 样品提高了 73% 和 40%。PLA/PBS/PGA (40/50/10)样品的断裂伸长率和撕裂强度为 513% 和 135 kN/m,相比 PLA/PBS 样品提高了 45% 和 28%。

小分子量聚合物增容 PLA/PBS 共混体系的优势在于共混工艺简单、成本低,甚至可以维持 PLA/PBS 复合体系的全可降解性,但是增容效果不如嵌段共聚物。

相比反应性增容,非反应型增容剂增容过程不涉及化学反应,易于调控;不会产生副反应产物,且对加工温度、时间、剪切力等混合工艺条件依赖性小。尤其是某些可降解的小分子聚合物,增容 PLA/PBS 共混体系后还能保持复合体系的完全可降解性能,在某些特殊场景中具有应用潜力。然而,非反应型相容增的专一性强,对于增容 PLA/PBS 共混体系的嵌段共聚物,其合成成本高、周期长;其次是增容效果不佳,非反应型增容剂与基体的界面物理缠结在成型中可能会解开。此外,小分子聚合物增容 PLA/PBS 共混体系时,其添加量较大,由于小分子聚合物的强度、韧性都较低,此举反而会降低复合体系的力学性能。

2 纳米填料增容

具有高比表面积和强稳定性的纳米填料可以增加混合体系中的界面数量,加强两相间的黏附力并防止分散相聚集,从而改善相容性。纳米复合材料的最终形态依赖于纳米颗粒尺寸、维度和定位,按照维度分为零维、一维和二维纳米填料。

2.1 零维纳米填料

Jin 等^[41]用油酸对纳米二氧化硅(SiO_2)进行表面有机化修饰,得到 O- SiO_2 ,然后通过溶液共混法制备了 PLA/PBS/ SiO_2 (80/20/x)纳米复合材料。观察相形态发现,含有 O- SiO_2 的复合材料显示出更多曲折的裂纹和脊,表明 O- SiO_2 与树脂基体的界面黏结作用增强了。结果表明,随着纳米 SiO_2 含量的增加(质量分数从 1% 增至 3%),复合材料的弯曲强度逐渐降低,弹性模量和冲击强度逐渐提高。相比之下,PLA/PBS/O- SiO_2 复合材料的弯曲强度、拉伸模量和冲击强度总是高于 PLA/PBS/ SiO_2 复合材料,尤其是 SiO_2 质量分数为 3% 时,分别提高了约 24%、5% 和 35%。

Khan 等^[42]用溶液法制备 PBS/PLA 共混物与羟基磷灰石纳米粒子(HAP)的复合体系,得到了 PBS/PLA/HAP 复合体系样品。微观形貌显示,HAP 填充到两相之间的空隙中,起到增容作用,提高了复合材料的拉伸强度。添加质量分数 5% 的 HAP 后,PBS/PLA (95/5)复合材料的拉伸强度从 39.2 MPa 增加至 51.2 MPa,提高了 30%;添加质量分数 1% 的 HAP 后,PBS/PLA (90/10)样品的拉伸强度从 33.8 MPa 增加至 56.9 MPa,提高了 68%。X 射线衍射(XRD)图谱证实,HAP 大多能均匀分散在共混物中;接触角分析表明,加入 HAP 增加了复合材料的亲水性。

Jamnongkan 等^[43]利用双螺杆挤出机将少量纳米氧化锌(ZnO)与 PLA/PBS (30/70)熔融混合并制备成膜样品。研究

结果表明,相比不含ZnO膜的光滑表面,纳米复合膜表面比较粗糙,其中ZnO质量分数为1%的膜样品表面最为粗糙,其拉伸模量和断裂应力分别达到了977 MPa和33.7 MPa,相比PLA/PBS样品分别提高了23.5%和30.6%。

Ullah等^[44]将多环氧基团多面体低聚倍半硅氧烷(MuEpPOSS)纳米粒子与PLA/PBS(70/30)利用双螺杆挤出并注塑成型。微观形貌显示,纳米粒子的加入大幅度减小了PBS相的尺寸,FTIR分析发现,纳米粒子的环氧基团与聚合物的端基之间存在相互作用,产生交联、支化结构,导致复数黏度和储能模量提高,两相的界面黏附力增强,证实了PLA和PBS相容性的增强。因此,相比PLA/PBS样品,三元样品的拉伸性能和冲击性能显著提高,纳米粒子质量分数为1%时样品的拉伸屈服强度、杨氏模量最优,为5%时纳米粒子样品的断裂伸长率最高。

由于比表面积很大,零维纳米填料能优先分布于两相界面,细化分散相尺寸,从而显著提升复合体系的性能。然而零维纳米填料在聚合物基体中的分散分布形态不可控,难以形成连续的应力传递网络,且容易发生团聚,填充量过高时反而会降低复合体系的力学性能。

2.2 一维纳米填料

Rasheed等^[45]将竹纤维基纤维素纳米晶体(CNC)与PLA/PBS熔融混合后热压成型为厚度0.09 mm的PLA/PBS/CNC(80-x/20/x)复合薄膜。微观形貌显示,CNC质量分数不超过1%时,CNC能均匀嵌入在聚合物基体中,且未存在团聚体。因此相比PLA/PBS体系,PLA/PBS/CNC复合薄膜的拉伸强度、拉伸模量显著提高,而断裂伸长率的降低并不明显。复合材料的拉伸强度和拉伸模量从PLA/PBS样品的75.6 MPa和3 200 MPa提升至PLA/PBS/CNC(79/20/1)样品的92.6 MPa和7 755 MPa,分别提高22.5%和137.5%。Rasheed等^[46]还从竹片中提取了微晶纤维素(MCC),并与PLA/PBS体系共混,通过上述工艺制备了0.12 mm厚的片材样品。研究表明,MCC的加入改善了PLA和PBS之间的界面结合力,因而提高了PLA/PBS共混物的结晶度和热稳定性。MCC质量分数为0.5%时复合材料的拉伸性能变差,但质量分数为1.5%的样品拉伸强度和拉伸模量均高于PLA/PBS样品。

Rong等^[47]将PLA(PDLA或PLLA)与PBS同时接枝到环氧改性的勃姆石纳米棒(AlOOH-GPS)上,得到AlOOH-g-(D&B)和AlOOH-g-(L&B),并分别与PLLA/PBS(50/50)体系熔融共混。研究发现,双接枝纳米棒稳定在界面上,有效提高了界面附着力,增强了PLA和PBS的相容性。结果表明,AlOOH纳米棒的加入,显著提高了复合材料的拉伸性能。尤其是AlOOH-g-(L&B)质量分数3%的样品的拉伸断裂强度和拉伸模量分别达到了36.7 MPa和950 MPa,相比PLA/PBS样品分别提高了61%和24%。

高长径比的一维纳米填料可跨越两相界面,形成“相间桥梁”,显著提升界面黏结力。在较低含量时形成应力传递的网络结构,不仅能大幅度提高复合体系的力学性能,还能

使其具有导电性等。然而相比零维纳米填料,一维纳米填料更难分散,且价格更高。

2.3 二维纳米填料

作为典型的二维材料,高比表面积的蒙脱土(MMT)无毒且具有良好的生物相容性,因而也被广泛用来增容增强PLA/PBS体系^[48]。

Garofalo等^[49]利用双螺杆挤出机研究了不同的混合工艺对PBS/PLA/MMT(80/20/2)共混物性能的影响,并通过吹膜成型得到22 μm 厚的薄膜。研究表明,共混物中MMT呈现出良好的剥离形态,使得PLA相在PBS基体中的分散尺寸变细。(PBS/PLA)+MMT样品中MMT的剥离程度最高,PLA相的分散尺寸最细,因而显示出最高的黏度值。此外,混合顺序影响了MMT在聚合物中的定位分布,特别是当MMT先与PLA相混合时,纳米填料多位于PBS/PLA的界面,产生显著的增容作用。PBS/(PLA+MMT)样品的阻氧性能和断裂伸长率较PBS/PLA样品分别提高了33%和29%。

吕若昀等^[50-51]研究了十八烷基二甲基叔胺和二甲基十八烷基氯化铵改性的有机蒙脱土(OMMT)对PLA/PBS体系的增容效果。结果表明当含量较低(质量分数~1%)时,OMMT呈现剥离和插层结构,分散在两相界面,减缓分散相的积聚,从而降低了PBS相的粒径,增强了PLA和PBS的界面黏结力,样品的拉伸强度和冲击强度分别达到了62.5 MPa和12.6 kJ/m²,相比PLA/PBS样品分别提高了32%和80%。

Tian等^[52]利用1-丁基-3-甲基六氟咪唑鎓这种与氮化硼(BN)表面张力相匹配的离子液体(IL)实现了六方氮化硼的快速剥离,得到氮化硼纳米片(BNNS),并通过溶液法制备了PLA/PBS/BNNS复合材料。研究表明,表面吸附IL的BNNS厚度约为5 nm,均匀分散在聚合物基体中,使得两相的相容性和相形态得到改善。BNNS质量分数30%时,PLA/PBS/BNNS样品的导热系数从PLA或PBS的约0.2 W/(m·K)增加到3.52 W/(m·K)。此外,PLA/PBS样品添加质量分数15%的BNNS后,拉伸性能和阻燃性能明显改善,拉伸强度提高了90%,断裂伸长率降低了21%,燃烧时间提高了260%。

Zhang等^[53]将PLA和PBS分子链分别接枝到硅/氨基Janus纳米片(JNs)的两侧,得到环保的有机-无机复合纳米片PLA/PBS@JNs。研究发现,PLA/PBS@JNs以低阈值在基体界面锚定,并实现PLA/PBS(70/30)共混体系的增容。复合材料的相形态表明,纳米片质量分数不超过0.5%时,PBS相的尺寸随着纳米片含量的增加不断细化,因而复合材料可有效地在两相之间传递应力,提高了力学性能。含质量分数0.3%PLA/PBS@JNs的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到了27.9 MPa和108%,相比PLA/PBS样品分别提高了37%和224%。此外,通过热压得到的PLA/PBS/JNs复合膜也获得了理想的阻氧性能。

片状的二维纳米填料具有非常大的比表面积,可与基体形成平面接触,提升两相界面黏结力,增强复合体系的力学性能;片状结构还能在两相界面形成“迷宫效应”,产生屏障

作用,因而使复合体系还具有阻氧、阻燃等性能。然而片层结构在聚合物基体中容易发生层间堆叠,需要强作用力才能实现插层和剥离。

总之作为一种增容方法,纳米填料填充可以改善共混体系的结晶性能、强度和模量。然而纳米填料容易发生团聚,所以填充量一般不能太大,且其在聚合物基体中的分散还需要进一步改善。由于几种维度的纳米填料特性不同,其填充效果也各具特色。零维填料比表面积大,粒子尺寸小,容易分散;但是取向性差、分布随机性大,而且容易团聚成微米级甚至更大尺寸的积聚体。一维填料长径比大,取向性好,容易形成网络结构,提高界面黏结力,并带来附加功能;但是比表面积相对来说较小,分散更难,取向难以调控。二维填料是目前发展最好的纳米填料,纳米片不仅带来大的比表面积,还能形成各种各样的微观结构,实现多种功能;但是片层之间的作用力大,难以在熔融共混中大量有效地剥离,剥离后的片层也容易重新层叠。总的来说,二维填料的应用潜力最大,通过开发高效的剥离工艺、或利用PLA与PBS改性纳米片的途径,提高片层间距及纳米片与基体的相容性,可推动二维填料在增容PLA/PBS共混体系中的应用。

3 纤维材料增容

纤维增强复合材料因具有高比强度和比模量等优势,广泛应用于航空航天、汽车和风力发电等领域。因此纤维材料也是PLA/PBS体系有效的增容增强剂,包括无机纤维和天然纤维等。

3.1 无机纤维

Gao等^[54]利用玻璃纤维(GF)和SiO₂对PLA/PBS(63/27)进行增容改性,通过双螺杆挤出和注塑成型得到四元复合材料样品。结果表明,GF和SiO₂的加入明显改善了PBS/PLA样品(A1)的力学性能和耐热性能。加入质量分数10%的GF后,PBS/PLA/GF样品(A3)的拉伸强度、弹性模量相比A1分别提高了24%和47%。再加入质量分数1%的SiO₂后,PBS/PLA/GF/SiO₂样品(A5)的拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度相比A1分别提高了36%,71%,68%,67%和136%。此外,A5的热分解温度($T_{50\%}$)相比A1提高了14℃,仅加入质量分数5%GF的样品(A2)维卡软化温度相比A1提高了6℃。

Fan等^[55]利用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)将GF改性为KH-GF,然后与PLA/PBS(70/30)体系通过熔融混合后注塑成型为样品。FTIR分析可知,KH-GF会与PLA和PBS发生反应,形成Si—O—Si键,增强了GF和基体之间的界面黏附力。结果表明,随着GF含量的提高,纤维增强复合材料的机械性能和耐热性能逐渐提高,此外,KH-GF增强复合材料的性能都显著高于未改性GF填充的复合材料。即使如此,PLA/PBS/GF样品(GF质量分数20%)的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度也分别达到了59.6,1 098,65.5,2 106 MPa和6.85 kJ/m²,相比PLA/PBS样品分别提高了103%,92%,62%,69%和166%,

此外维卡软化温度也提高了8℃。

玻璃纤维的高强度、高刚度和耐腐蚀性使其在增容PLA/PBS共混体系中具有独特的优势,然而玻纤生产周期长、能耗大、回收困难,玻纤粉尘有健康风险,使其在填充PLA/PBS复合材料中受限。

3.2 天然纤维

相比合成纤维,植物纤维虽然强度和模量较低,但是其来源更加符合环境保护和可持续发展的主题^[56]。因此,从亚麻、竹材、椰子等提取的纤维也被用于增强PLA/PBS体系。

Badouard等^[57]利用双螺杆挤出机将质量分数10%的亚麻纤维(FF)和亚麻束(FS)分别与PLA/PBS等重体系熔融混合,并注塑成型为测试样品。结果表明,纤维与基体之间的界面不清晰,说明界面黏附力增强,PLA/PBS/FF样品和PLA/PBS/FS样品的杨氏模量均高于PLA/PBS,分别提高了43.4%和24.3%。

Ketata等^[58]对比了单螺杆挤出和双螺杆挤出两种工艺下PLA/PBS/FF(FF质量分数20%)复合体系的性能。结果表明,单螺杆挤出复合材料中纤维平均长度、最大和最小纤维长度分别为1 190,8 285,100 μm ,远高于双螺杆挤出的187,4 165,30 μm 。此外与单螺杆挤出相比,双螺杆挤出复合材料中发现了更高比例的短FF,其中16%以上的FF长度小于180 μm 。因此单螺杆挤出复合材料的拉伸模量高于双螺杆挤出复合材料。在此基础上,进一步研究了初始长度为4 mm长亚麻纤维(LFF)增强PLA/PBS复合材料的性能^[59]。结果表明,单螺杆挤出的PLA/PBS/LFF复合材料的拉伸模量和弯曲模量分别达到了4 353 MPa和3 557 MPa,相比PLA/PBS复合材料分别提高了近200%和55%;而双螺杆挤出的三元复合材料的拉伸模量和弯曲模量分别达到了4 155 MPa和3 430 MPa,相比不含LFF复合材料分别提高了190%和49%。此外,还通过熔融共混对比了质量分数20%的FF和GF对PLA/PBS体系的增容效果^[60]。通过计算得到FF和GF的临界长度分别约为531,772 μm 。结果表明,PLA/PBS/FF样品的拉伸模量为4.9 GPa,是PLA/PBS样品的1.94倍,而拉伸强度为42.3 MPa,明显低于PLA/PBS样品。相比之下,PLA/PBS/GF样品的拉伸模量和拉伸强度达到了6.84 GPa和70 MPa,分别为PLA/PBS样品的2.7倍和1.38倍。

Larguech等^[61]首先将PLA/PBS按照98.76/1.24的质量比熔融挤出造粒,然后将黄麻纤维(JF)与共混物颗粒按照19.1/80.9的质量比模压成型为复合样品。FTIR光谱分析显示,可能是PBS提供了相互作用力,JF与聚合物共混物界面黏附力提高。PBS的存在使复合体系在低频和低温下的介电常数降低,结晶度也降低了,而PLA的玻璃化转变温度提高。

Harakeke纤维,是来源于Harakeke(也称为新西兰亚麻)的一种天然纤维,具有高强度和高模量的优势,常被用于增强PLA基复合材料^[62]。Akindoyo等^[63]以Harakeke纤维为增强剂,过氧化二异丙苯(DCP)为增容剂,通过熔融共混和注塑成型得到了PLA/PBS多元体系的样品。结果表明,PLA/

PBS/Harakeke 纤维(60/10/30)样品的拉伸强度达到了 60 MPa, 高于 PLA/PBS (90/10)的 58 MPa 且接近于纯 PLA (63 MPa), 拉伸模量相比 PLA/PBS (90/10)和纯 PLA 分别提高了 87% 和 123%。拉伸强度的有限提升可能是由于 Harakeke 纤维对 PLA/PBS 微弱的增容作用, 拉伸模量的大幅度增强则归因于结晶度的提高。再加入 DCP 后, PLA 与 PBS 的相容性明显提高, 因而拉伸性能得到进一步提升, 拉伸强度和拉伸模量相比 PLA/PBS (90/10)分别提高了 31% 和 148%。

Ucpinar 等^[64]以大麻纤维(HF)作为 PLA/PBS 体系的增强剂, 通过双螺杆挤出和注塑成型得到复合材料样品。从断面形貌可看出, HF 与聚合物基体的界面黏附性较弱, HF 含量较低时, 呈现出很多纤维从基体中拉出形成的孔和凹槽, 因而拉伸性能低于 PLA/PBS 样品。HF 质量分数提高至 30% 时显示出相对连续的结构, 使其拉伸模量明显高于 PLA/PBS 样品, 拉伸强度也与 PLA/PBS 样品相当。

黄静旭^[65]从竹材中分离出完全脱木质素长竹纤维(CDLBF), 与 PLA/PBS (70/30)热压成型制备了单向 CDLBF/PLA/PBS 复合材料样品。结果表明, 复合材料中的 CDLBF 起到成核作用, 提高了 PLA 的结晶能力, 且含量越高, 复合材料的力学性能提升越高。PLA/PBS/CDLBF 样品(CDLBF 质量分数为 20%)的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别为 114.4 MPa, 4.57 GPa, 135 MPa, 1.3 GPa 和 27.8 kJ/m², 相比 PLA/PBS 样品分别提高了 134%, 457%, 105%, 550% 和 356%。此外, 对 CDLBF 分别进行硅烷偶联剂 KH550 处理和醇溶尼龙处理后, 得到的 KCDLBF 和 PCDLBF, 可以通过在 CDLBF 和聚酯基体之间产生化学键桥或增强机械锁结的方式使得两相界面相容性和结合力增强, 进而进一步提高复合材料的力学性能。PLA/PBS/(KCDLBF 或 PCDLBF)样品(KCDLBF 或 PCDLBF 质量分数为 20%)的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别超过了 135 MPa, 153 MPa 和 32 kJ/m²。

Inseemeeasak 等^[66]利用中试规模的蒸汽爆破设备从椰子壳中提取椰子纤维(CF), 并与 PLA/PBS 体系通过双螺杆挤出机熔融混合后挤出为丝材, 然后基于熔融沉积成型(FDM)的 3D 打印技术成型为测试样品。从样品的断面形态中可看到嵌入纤维的断裂或切割, 说明纤维和基体之间具有良好的黏附力。结果表明, CF 质量分数为 3% 时, PLA/PBS/CF 样品的拉伸性能、弯曲性能、压缩性能和冲击性能均优于 PLA/PBS 样品, 拉伸断裂强度、断裂强度、压缩强度和冲击强度相比 PLA/PBS 样品分别提高了 11.1%, 41.7%, 17.3% 和 7.4%。

天然纤维表面的极性基团与 PLA/PBS 的酯基相互作用, 增强了两相界面的结合力; 此外天然纤维来源于植物, 种类丰富、价格低廉、可被微生物分解。然而天然纤维本身的强度、模量低, 且在聚合物基体中容易团聚, 因而增强效果有限; 天然纤维表面富含的羟基, 使其复合材料易吸收水分, 出现膨胀、翘曲等危害。因此天然纤维具备可再生、可降解、成本低的优势, 符合可持续发展和绿色制造的要求, 使其在增

容 PLA/PBS 共混体系中具有很大的应用潜力。

纤维材料由于具有良好的强韧性和较大的长径比, 在增容增强 PLA/PBS 共混体系中具有一定的优势; 玻纤填充不仅大幅度提高复合体系的强度、模量和韧性, 还能显著改善耐热性能; 天然纤维在改善复合体系力学性能的同时, 还保留了复合体系的生物基全可降解性。因此纤维增容 PLA/PBS 共混体系具有重要的研究价值和应用潜力, 其中天然纤维的来源目前仍在不断拓展。然而 PLA/PBS/纤维复合材料面临纤维增强聚合物复合材料的共性问题, 即纤维与聚合物基体的界面黏附力差, 以及纤维在基体中的分散性难以调控, 导致实际增强效果远低于理想值。因此应改善纤维表面质量, 提高纤维与基体的界面相互作用, 控制纤维的分散分布形态, 实现 PLA/PBS 体系的增容和强韧化。但是, 纤维的表面处理过程可能会对纤维造成一定程度的损伤, 从而降低纤维固有的优异性能, 损伤严重时纤维在混合加工中会发生断裂, 因此纤维的改性方法需要进一步优化和开发。

4 物理场增容

4.1 振动剪切力场增容

相比传统注塑成型(CIM), 振荡剪切注塑成型(Oscillation shear injection molding, OSIM)是利用两个液压驱动的活塞以相同的频率和压力往复运动, 从而在熔体上连续施加受控的振荡剪切流直到模具浇口固化的注塑成型技术。Xie 等^[67]通过 CIM 和 OSIM 两种成型方法分别得到了 PLA 质量分数为 10% 和 30% 的 PLA/PBS 共混物注塑样品, 命名为 PLA10-CIM、PLA10-OSIM、PLA30-CIM 和 PLA30-OSIM。结果表明, OSIM 强烈的剪切应力和 PLA 的协同下, PBS/PLA 共混物形成了丰富的定向连锁串晶。PLA10-CIM 的拉伸强度、拉伸模量和冲击强度分别从 38.0 MPa, 525.5 MPa 和 20.6 kJ/m² 显著提高到 PLA10-OSIM 的 49.1 MPa, 634.0 MPa 和 28.7 kJ/m², 分别提高了 29.2%, 20.6% 和 39.3%。这归因于相互啮合的串晶阻碍了分子链的滑动, 从而在负载下承受了更大的应力; 此外具有大量对晶层和软非晶层的串晶导致刚性结晶相和软非晶相之间的高效载荷传递, 从而促进冲击过程中的能量耗散。

薛斌^[68]在三螺杆挤出机中引入振动力场, 研究了 PLA/PBS (90/10)共混体系的形态和性能演变。随着振频和振幅的增大, PBS 相的粒径减小, 三相体系呈现为共连续结构。这是由于振幅的引入产生了周期性变化的剪切-拉伸复合流场, 粒子受到了周期性拉伸/压缩作用变细、均匀, 增加了粒子间接触概率, 提高了相容性。结果显示, 相比稳态条件, 施加振动力场(振频为 6 Hz、振幅为 1 mm)混合的样品的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别提高了 15.7%, 43.7% 和 24.5%。此外, 在一定变化范围内(~10 Hz)增大振频也有利于力学性能的提升。振动力场也增强了 PLA/PBS/EGMA (82/10/8)共混体系的分散性, 减少了相分离, 促进了 PBS 和 EGMA 在 PLA 基质中更精细、更均匀地分散, 进而改善了共混体系的力学性能^[69]。稳态时共混体系的拉伸强度、断裂伸

长率和冲击强度分别为 50.6 MPa, 345% 和 71.9 kJ/m², 随着引入振动力场的振频和振幅的提高, 共混体系的性能不断增强。当振频为 6 Hz 时, 振幅从 0.2 mm 增加到 1.0 mm 时, 共混体系的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别从 52.5 MPa, 380% 和 74 kJ/m² 提高至 58.6 MPa, 496% 和 88.2 kJ/m²; 而振幅为 0.4 mm 时, 振频从 2 Hz 增加到 10 Hz, 共混体系的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度也不断提高。

一定振幅和振频下的振动力场能破坏树脂中的缠结分子链, 驱动分子链的运动和取向, 并迫使分散相或填料细化、均匀分布, 从而显著提高复合体系的力学性能。然而, 振动剪切作用的工艺窗口小、难以精确控制, 过强的振动作用可能会导致分子链断裂和材料热降解, 降低复合体系的性能; 而且振动剪切加工设备复杂, 需要增加产生振动作用的装置, 成本高、能耗大、设备寿命短, 因此难以满足实际生产和应用的要求。

4.2 拉伸流场强制增容

与传统的以剪切形变为主导的熔融混合加工不同的是, 拉伸流场是以拉伸形变或者说脉动正应力作用为主导的, 被证明对不相容体系和填充聚合物复合体系具有强制增容作用。

Tan 等^[70]利用拉伸形变主导的偏心转子挤出机熔融混合了 PLA/PBS 复合体系, 并通过直径为 20 mm、长为 20 mm 的圆形流道挤出, 挤出物被立即切断、压制和冷却为板材样品。研究表明, 拉伸形变作用使分散相在共混物中有不同程度的拉伸变形, 强制提高了 PBS 和 PLA 的相容性。当 PLA 质量分数小于 40% 时, PLA 在 PBS 基体中形成了均匀分布且具有取向性的原位亚微米纤维。当 PLA 质量分数提高至 60%, 由于亚微米 PLA 纤维的增加与聚集, PLA 和 PBS 形成两相互相穿插的共连续结构。当 PLA 质量分数超过 80%, 分散相 PBS 均匀分布在 PLA 基体中, 且两相界面模糊。这可归因于拉伸形变主导的熔融混合过程, 强制对分散相进行重复的压缩/释放, 使液滴状的分散相被不断拉伸为棒状, 直至成为纤维状。结果表明, PLA/PBS (60/40) 样品的拉伸强度和拉伸模量相比纯 PBS 分别提高了 38.6% 和 594%, 断裂伸长率和冲击强度相比纯 PLA 分别提高 475% 和 873%。研究发现拉伸形变作用还能实现 MMT 在 PLA/PBS 基体中有效的插层和剥离, 分散在 PBS 相中并抑制 PBS 的积聚和延展流动, 还定位在 PLA/PBS 的界面上, 形成共连续的相形态^[71]。PLA/PBS/OMMT (67/30/3) 样品的综合力学性能最优, 其拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率和冲击强度分别达到 50.8 MPa, 3 100 MPa, 102.7% 和 5.0 kJ/m², 相比之下, PLA/PBS (70/30) 样品分别只有 48.5 MPa, 2 638 MPa, 79.8% 和 4.3 kJ/m²。

拉伸流场的拉伸形变作用能够细化分散性尺寸、打破填料的团聚体和优化填料分散, 实现强制增容的效果, 甚至诱导两相形态趋于共连续结构, 因而可减少增容剂的依赖、简化混合工艺流程, 在 PLA/PBS 不相容体系的混合加工中具有明显优势。然而目前的成型模头仍然是传统的内部构造,

拉伸流场主要作用在复合体系的熔融塑化过程, 被强制细化的分散相在成型过程中脱离了拉伸流场作用, 容易重新积聚为大液滴, 导致制品的性能提升不明显, 因而拉伸流场增容 PLA/PBS 共混体系的方法未能得到进一步发展和应用。

4.3 紫外线辐照增容

紫外线(UV)作为一种波长为 10~400 nm 的电磁辐射, 可诱导复合体系中的聚合物发生交联反应^[72], 也能在引发剂作用下实现聚合物在相界面处的接枝共聚反应^[73], 从而强化界面作用、细化分散相尺寸, 提升共混体系的综合性能。

Chang 等^[74]以多功能单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和 GMA 为扩链剂, 通过紫外线诱导反应挤出制备 PLA/PBS/GMA/TMPTA 共混物, 将 GMA 质量分数为 0.x%, TMPTA 质量分数为 1% 的样品命名为 GxT10。研究表明, 在紫外线作用下, TMPTA 与 PLA 和 PBS 的端基发生反应, 在 PLA/PBS 界面生成接枝共聚物, GMA 可进一步促进接枝反应, 从而提高 PLA/PBS 共混物的相容性和力学性能。适量 GMA 的加入减小了 PBS 相的尺寸, 并改善了 PLA 的结晶, G10T10 样品的结晶度相比不含 GMA 的 T10 提高了 3.9 倍。此外, G10T10 样品的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别达到了 49.75 MPa, 341% 和 17.67 kJ/m², 是 PLA/PBS 样品的 1.16, 12.8 和 1.9 倍, 断裂伸长率相比 T10 样品提高了 5.8 倍。

Zhang^[75]利用双螺杆挤出机将 PLA/PBS/纳米碳酸钙(nano-CaCO₃) (70/30/4) 与一定量的三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)和质量分数 0.4% 的二苯甲酮(BP)熔融混合, 并通过吹膜成型工艺制备了复合薄膜, 然后用不同剂量的紫外线进行照射。研究表明, 由于 TAIC 和 BP 的存在, 紫外线照射使 PLA 和 PBS 相产生交联并增强了两相界面作用, 微观形貌证实了两相界面连接的存在。结果发现, 紫外线照射的样品的拉伸强度、拉伸模量都高于无辐照样品, 且随着紫外线剂量的提高而提升, 但当 TAIC 质量分数为 1.5%、辐照能量为 20 J/cm² 时提升幅度变缓。

Jia 等^[76]先通过皮克林乳液法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)/PLA/PBS 复合材料母粒, 然后分别将质量分数 11.1% 和 66.6% 的母粒与 PBS 熔融混合, 得到 MWCNTs/PLA/PBS 复合材料, 质量比分别为 0.1/10/89.9 (0.1MPP) 和 0.6/60/39.4 (0.6MPP), 所得的样品在紫外光下进行不同时间的照射。结果表明, 经紫外线老化后, 复合材料的力学性能、电导率和总电磁屏蔽效率得到提高。与未经紫外线老化的复合材料相比, 紫外线老化时间为 192 h 的 0.6MPP 样品的拉伸模量提高 20.8%, 拉伸强度略微降低 7.3%, 总电磁屏蔽效率提高 25.2%; 而 0.1MPP 样品的电导率提高 113%。

紫外线辐照引发的交联反应, 增强了两相界面黏结力, 阻碍了 PLA 与 PBS 的相分离, 可有效提升 PLA/PBS 不相容体系的力学性能。然而目前紫外线辐照多用于薄膜制品的后处理, 在 PLA/PBS 二元体系的熔融共混加工中的应用很少。这是由于在熔融共混过程中难以保证复合体系均匀地受到等剂量辐照, 故而难以得到各部位性能均一的复合材

料。此外,在薄膜制品的紫外线辐照处理中,辐照剂量过高时容易发生分子链断裂,反而降低复合体系的性能;而样品过厚时容易出现内外层辐照剂量差,无法提高整体性能。因此紫外线辐照常用于辅助加工和后处理中。

5 结语与展望

塑料的广泛使用不仅消耗了有限的化石资源,也带来了数以亿吨计的塑料废物,严重危害了地球的生态环境。生物基可降解的PLA/PBS复合体系可加工为多种制品,在包装、纺织、医疗、汽车业等领域都具有应用潜力,因而成为科研人员的研究焦点之一。笔者从增容剂增容、纳米填料增容、纤维增容和物理场增容等几个方面,综述了近年来国内外增容PLA/PBS体系的研究进展。目前,几种增容方式都取得了一定的成效,为PLA/PBS复合材料的发展提供了助力,然而还存在一些难点问题。

(1)反应型增容剂的增容作用优势明显,然而多数反应型增容剂具有一定毒性,其在复合材料中的残留会影响人体健康,且反应产生的共聚物难以降解,影响了复合体系的整体降解性;另一方面,环保的反应型增容剂(如ESO)和非反应型增容剂增容效果有限。也就是说,增容剂的环保性、低成本与强增容作用不可兼得,该问题目前仍未得到解决。

(2)纳米填料在改善共混体系性能方面各有特点,却均存在分散难、易团聚等问题,因而填充量不能过大。

(3)天然纤维增容有潜力但效果有限,且存在界面黏附力弱和分散性差的纤维共性难题,纤维表面改性的方法可以增强纤维-基体的界面相互作用,但是改性纤维在高剪切作用的熔融共混加工中容易断裂。

(4)拉伸流场的强制增容作用优势明显,能细化分散相的相形态,但在后续的成型或热处理过程中难以保持稳定,分散相形态容易重新粗化,导致复合材料的性能稳定性存疑;也就是说,拉伸流场难以长效增容,这个问题目前仍未得到解决,因而制约了拉伸流场增容方法的应用。

(5)紫外线辐照增容效果受剂量和材料厚度影响,应用范围受限。

基于上述问题,在展望未来的发展中,应秉持可持续发展和绿色制造的理念,可从以下方面展开研究。

(1)利用环保型增容剂+生物基纳米材料/天然纤维协同增容增强,兼具低填充量、环保性、强增容性、增强作用和附加功能(如耐热、导热、导电、介电性能等)。

(2)开发拉伸流场+辐照协同的熔融共混工艺,力求在成型过程中固化分散相的细化形态,实现高性能PLA/PBS复合体系制品的加工成型。

(3)利用3D/4D打印技术成型具有复杂结构和功能的PLA/PBS制品,在保证环境友好的基础上,推动生物基可降解材料的发展与应用。

参考文献

[1] KUMAR A, et al. *Materials Today Sustainability*, 2023, 23. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100431.

[2] ALI W, et al. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3):1 761–1 786.

[3] NOFAR M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125:307–360.

[4] SHAHDAN D, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126214.

[5] BARLETTA M, et al. *Progress in Polymer Science*, 2022, 132. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2022.101579.

[6] LAGAZZO A, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2025. DOI:10.1155/ijps/5602847.

[7] MULA M, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(34):12 523–12 531.

[8] PAWAR J, et al. *Discover Applied Sciences*, 2025, 7. DOI:10.1007/s42452-024-06339-6.

[9] SAEED U, et al. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(9):2 539–2 548.

[10] ZHANG W, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505. DOI: 10.1016/j.cej.2025.159312.

[11] PAWAR J, et al. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 2025, 48(4):342–351.

[12] CHOI I S, et al. *Materials*, 2024, 17(3). DOI: 10.3390/ma17030662.

[13] LORENZO M L D. *Polymer Reviews*, 2021, 61(3):457–492.

[14] ZHAO T, et al. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(3):2 481–2 504.

[15] ZHAO X, et al. *e-Polymers*, 2021, 21(1):793–810.

[16] YU W, et al. *Polymers*, 2023, 15(21). DOI:10.3390/polym15214305.

[17] GAROFALO E, et al. *Polymers*, 2025, 17(17). DOI: 10.3390/polym17172280.

[18] BARLETTA M, et al. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 61:473–480.

[19] LIN C, et al. *Composite Structures*, 2022, 279. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.114729.

[20] GHALAYANIESFAHANI A, et al. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26(22). DOI:10.1002/adem.202401705.

[21] STANDAU T, et al. *Polymer Reviews*, 2022, 62(2):296–350.

[22] 陈文婷,等. *塑料*, 2019, 48(3):94–99.

CHEN Wenting, et al. *Plastics*, 2019, 48(3):94–99.

[23] 杨皓然,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):25–30.

YANG Haoran, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6):25–30.

[24] XUE B, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 172:743–749.

[25] XUE B, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(40). DOI:10.1002/app.49201.

[26] ZHANG B, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(1):52–62.

[27] GU Z, et al. *Polymer*, 2022, 262. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125454.

[28] ZHAO T, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126150.

[29] GE Q Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(26):9 620–9 629.

- [30] 余秋豪,等.高分子材料科学与工程,2020,36(3):59–65,72.
YU Qiu hao, et al. Polymer Material Science and Engineering, 2020, 36(3):59–65, 72.
- [31] SEO Y R, et al. Materials, 2020, 13(7). DOI: 10.3390/ma13071660.
- [32] 刘洒文,等.工程塑料应用,2020,48(3):7–13.
LIU Sawen, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3): 7–13.
- [33] HUANG J, et al. ES Energy & Environment, 2021, 12:86–94.
- [34] SUPTHANYAKUL R, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 142:160–168.
- [35] ZHANG W, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(7):3 060–3 068.
- [36] DING Y, et al. European Polymer Journal, 2019, 118:45–52.
- [37] 辜婷,等.高分子材料科学与工程,2018,34(2):42–47.
GU Ting, et al. Polymer Material Science and Engineering, 2018, 34(2):42–47.
- [38] 李翔宇,等.塑料,2019,48(6):46–50,61.
LI Xiangyu, et al. Plastics, 2019, 48(6):46–50, 61.
- [39] 付蕾,等.工程塑料应用,2022,50(3):80–85.
FU Lei, et al. Engineering Plastic Application, 2022, 50(3):80–85.
- [40] ZHU M, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.135864.
- [41] JIN F L, et al. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37 (5):905–910.
- [42] KHAN M A, et al. Nanomaterials, 2020, 10(9). DOI: 10.3390/nano10091778.
- [43] JAMNONGKAN T, et al. Materials Science Forum, 2021, 1033: 143–150.
- [44] ULLAH M S, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29(4):737–757.
- [45] RASHEED M, et al. Polymers, 2021, 13(7). DOI: 10.3390/polym13071076.
- [46] RASHEED M, et al. Polymers, 2021, 13(3). DOI: 10.3390/polym13030465.
- [47] RONG C, et al. Composites Part B:Engineering, 2022, 234. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109708.
- [48] VEGGI P C, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2025, 216. DOI:10.1016/j.supflu.2024.106430.
- [49] GAROFALO E, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(10):4 546–4 558.
- [50] 吕若昀,等.高分子材料科学与工程,2022,38(4):80–88.
LYV Ruoyun, et al. Polymer Material Science and Engineering, 2022, 38(4):80–88.
- [51] 吕若昀,等.复合材料学报,2022,39(12):5 973–5 983.
LYV Ruoyun, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39 (12):5 973–5 983.
- [52] TIAN X, et al. Polymer Bulletin, 2023, 80(12):13 243–13 261.
- [53] ZHANG M, et al. ACS Macro Letters, 2022, 11(5):657–662.
- [54] GAO J, et al. Polymers, 2022, 14(16). DOI:10.3390/polym14163237.
- [55] FAN Z, et al. Polymers, 2023, 15(15). DOI:10.3390/polym15153164.
- [56] ALMEIDA V H M, et al. Journal of Composites Science, 2024, 8 (2). DOI:10.3390/jcs8020067.
- [57] BADOUARD C, et al. Industrial Crops and Products, 2019, 135: 246–250.
- [58] KETATA N, et al. Materials Today: Proceedings, 2022, 53: 228–236.
- [59] KETATA N, et al. Materials Today: Proceedings, 2022, 52:95–103.
- [60] KETATA N, et al. Journal of Composite Materials, 2024, 58(17): 1 965–1 985.
- [61] LARGUECH S, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(4):1 240–1 256.
- [62] AKINDOYO J O. Development of sustainable composites from treated harakeke (New Zealand flax) fibre and poly (lactic) acid [D]. Hamilton, New Zealand: The University of Waikato, 2025.
- [63] AKINDOYO J O, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(40). DOI:10.1002/app.56030.
- [64] UCPINAR B, et al. Polymer Composites, 2025, 46(10): 9 438 – 9 453.
- [65] 黄静旭.高强竹纤维增强生物质聚酯复合材料的制备与应用研究[D].株洲:湖南工业大学,2024.
HUANG Jingxu. Preparation and application of high strength bamboo fiber reinforced biomass polyester composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2024.
- [66] INSEEMEESAK B, et al. Journal of Cleaner Production, 2022, 379. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.134517.
- [67] XIE X L, et al. Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy & Sustainability, 2018, 6:13 373–13 385.
- [68] 薛斌.基于振动力场作用下三螺杆挤出聚乳酸基材料混合机理及其结构性能研究[D].广州:华南理工大学,2020.
XUE Bin. Study on the Mixing Mechanism and Properties of Poly (lactic acid) -based Materials Processed by Tri-Screw Extruder under the Effect of Vibration Field[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [69] XUE B, et al. Polymers, 2025, 17(7). DOI: 10.3390/polym17070947.
- [70] TAN L C, et al. Polymer Testing, 2019, 77. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.05.005.
- [71] TAN L C, et al. Polymer, 2019, 180. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121656.
- [72] GUO Z, et al. Journal of Polymer Research, 2023, 31. DOI: 10.1007/s10965-023-03846-9.
- [73] BIAN X, et al. Journal of Polymer Research, 2024, 31. DOI: 10.1007/s10965-024-04024-1.
- [74] CHANG F L, et al. Polymer, 2022, 259. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125336.
- [75] ZHANG H. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(36). DOI:10.1002/app.54374.
- [76] JIA S, et al. Polymer Composites, 2023, 44(5):2 816–2 835.