

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.002

EVAC对PHB/PCL共混物性能的影响

张豪, 张晨清, 陈程, 陈海英, 卫灵君, 金光远

(江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要:以乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAC)为增容剂,添加到聚羟基丁酸酯(PHB)/聚己内酯(PCL)(质量比为75:25)二元混合体系中,以溶液浇铸法制成薄膜,探究不同质量比的EVAC(3%,5%和7%)对PHB/PCL共混物薄膜力学性能及理化特性的影响。拉伸试验结果表明,3% EVAC的添加能有效改善PHB/PCL共混物的韧性,其断裂伸长率是对照组的8.6倍。X射线衍射结果表明,加入EVAC后共混物的晶面间距减小,相对结晶度降低。差示扫描量热和热重分析显示,EVAC降低了共混物中PHB的玻璃化转变温度,限制了PHB链的流动性,结晶度降低,而PCL链结晶度增加,此外,EVAC(质量分数为3%)可以改善PHB/PCL(质量比为75:25)共混体系的总体热稳定性。衰减全反射傅里叶变换红外光谱显示,三元共混物内EVAC的羰基(C=O)吸收峰消失,EVAC与PHB或PCL发生了酯交换反应。扫描电子显微镜显示,EVAC降低了共混体系中PCL分散相的尺寸,共混体系形态由不混溶转换成均相结构,有效改善了两相的界面相容性。

关键词:聚羟基丁酸酯;聚己内酯;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物;相容性;韧性

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0008-08

The Effect of EVAC on Mechanical Properties and Characteristics of PHB/PCL Blends

Zhang Hao, Zhang Chenqing, Chen Cheng, Chen Haiying, Wei Lingjun, Jin Guangyuan

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract : As a compatibilizer, ethylene vinyl acetate copolymer (EVAC) was added to the polyhydroxybutyrate (PHB)/polycaprolactone (PCL) (mass ratio is 75:25) binary blend system and then made films by solution casting. The effects of different mass ratios of EVAC (3%, 5% and 7%) on the mechanical and physicochemical properties of the PHB/PCL blend films were also investigated. The results of the mechanical tests show that the addition of 3% EVAC effectively improve the toughness of the PHB/PCL (mass ratio is 75:25) blends, and its elongation at break is 8.6 fold higher than that of the control group. The X-ray diffraction results show that the addition of EVAC reduce the crystalline spacing and relative crystallinity of the blends. The differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis show that EVAC decrease the glass transition temperature of PHB in the blends, restrict the mobility of PHB chains, and reduce the crystallinity. The attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy spectra show that the carbonyl (C=O) absorption peak of EVAC disappear in the ternary blends and EVAC undergo an ester exchange reaction with PHB or PCL. Scanning electron microscope show that EVAC reduce the particle size of PCL disperse phase in the composites, and the morphology of the composites is converted from immiscible to homogeneous structure, which effectively improve the interfacial compatibility of the two phases.

Keywords : polyhydroxybutyrate ; polycaprolactone ; ethylene vinyl acetate copolymer ; compatibility ; toughness

近年来,我国的食品产业链发展迅速,塑料包装的制造和使用不断增加,因其废弃而引发的环境问题正逐步引起人们重视。随着人们对生活需求

的提高,食品包装的发展已经不仅仅满足于基本的包装质量,包装材料安全、节约资源和环保易降解已经成为食品包装发展的大趋势^[1]。因此,由可再

通信作者: 陈海英,博士,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为食品加工技术与装备

收稿日期: 2022-07-29

引用格式: 张豪,张晨清,陈程,等. EVAC对PHB/PCL共混物性能的影响[J]. 工程塑料应用,2022,50(10):8-15.

Zhang Hao, Zhang Chenqing, Chen Cheng, et al. The effect of EVAC on mechanical properties and characteristics of PHB/PCL blends[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 8-15.

生资源制成的生物可降解聚合物越来越受欢迎^[2]。聚羟基丁酸酯(PHB)由于其良好的生物相容性和生物降解性,是最常见和被广泛研究的聚羟基脂肪酸酯(PHA)类材料之一^[3]。PHB已被证明可以应用于组织工程和其他生物医学中^[4],而它在食品包装方面也具有较大应用潜能。尽管PHB作为一种生态友好型树脂受到了广泛关注,但其高生产成本和由于高结晶度而导致高脆性以及较低的加工窗口,其用途仍然有限^[5]。对此,研究者们提出了许多方法改善PHB脆性,而共混改性是最简单的方法之一。研究表明,PHB与聚乳酸^[6]、聚丁二酸丁二酯^[7]、聚己二酸丁二酯^[8]和聚己内酯(PCL)等生物可降解聚合物共混具有一定的改性效果。目前,共混物间相容性是限制其功能特性改善的最主要的因素之一^[9]。

PCL是另一种环境友好型材料。它具有良好的性能,如生物可降解性、生物相容性和热塑性。将PHB和PCL共混后,PCL的高延展性与PHB的高脆性可以互补,PCL呈现出抗冲改性剂作用。然而,PHB和PCL两相之间的混溶性低^[10]。为了克服PHB和PCL的不相容问题,可以使用增容剂提升二者的相容性。Liau等^[11]制备PHB/PCL/硬脂酸镁-铝层状双氢氧化物纳米复合材料,与PHB/PCL(质量比为80/20)混合物相比,其断裂伸长率提高了300%,拉伸强度提高了66%。Przybysz等^[12]使用二-(2-叔丁基过氧异丙基)-苯(BIB)和过氧化二铵(DCP)作为引发剂,对PHB/PCL共混物进行反应增容。在PCL/PHB(25/75)的共混体系加入BIB后,拉伸强度和断裂伸长率分别增加38%和144%,BIB和DCP是PCL/PHB(25/75)共混物的有效相容剂。然而,这些增容剂大多对人体有害,并不适合用于食品包装。

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVAC)是一种常见的增容剂,具有良好的柔韧性和抗氧化性,且通过了欧洲的食品接触认证,可用于食品包装薄膜。EVAC中含有羧基和酯基,可与聚酯中的羟基发生酯化反应和酯交换反应。卢伟等^[13]以熔融共混法制备了高密度聚乙烯(PE-HD)/PLA/EVAC复合材料,当EVAC的质量分数为5%时,复合材料的断裂伸长率从15.7%增加到202.2%。张育英等^[14]研究了EVAC对PP/(PE-HD)共混体系相容性的影响时发现,EVAC质量分数固定(8%),PE-HD质量分数为10%~70%范围内,共混物的韧性提高显著。Abdel等^[15]

发现EVAC对再生聚对苯二甲酸乙二醇酯/EVAC/低密度聚乙烯共混物的交联有增强作用,且随着EVAC质量分数的增加,共混物的断裂伸长率增加。总而言之,EVAC具有增强共混体系相容性的应用潜能,但是尚未有EVAC在PHB/PCL共混体系中应用的研究报道。

笔者以3%、5%和7%的EVAC为增容剂对PHB/PCL(75/25)共混体系进行增容改性,研究EVAC对PHB/PCL薄膜的力学性能影响,此外还通过X射线衍射(XRD)、热重(TG)、差示扫描量热(DSC)仪、衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)表征了其结晶性能、热性能、化学结构及微观形态等,旨在分析EVAC对PHB和PCL共混体系相容性的影响机理,以评估其在食品包装材料中的潜在应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PHB:熔体流动速率(4~16) g/10min,熔点176℃,上海麦克林生化科技有限公司;

PCL:数均分子量80 kDa,密度1.145 g/mL,熔点40℃,上海麦克林生化科技有限公司;

EVAC:熔体流动速率为43 g/10 min(190℃/2.16 kg),VA质量分数32%,上海麦克林生化科技有限公司;

三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平:AR1140型,美国奥斯豪仪器有限公司;

真空烘箱:GZX-9146MBE型,上海博讯医疗生物仪器股份有限公司;

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,河南省予华仪器有限公司;

万能试验机:QJ211S型,上海倾技仪器仪表科技有限公司;

XRD仪:D8型,德国Bruker公司;

DSC仪:Q2000型,美国Waters公司;

TG分析仪:TGA2型,美国梅特勒-托利多仪器有限公司;

ATR-FTIR仪:Nicolet 6700型,美国Nicolet公司;

SEM:Evo18型,德国卡尔蔡司公司。

1.3 PHB/PCL/EVAC 共混物样品的制备

将 PHB, PCL(质量比为 75/25)和 EVAC 在 60℃ 的真空烘箱中干燥 12 h 后分别溶于氯仿,制备成 5% 的溶液。将 EVAC 以 3%, 5% 和 7% 的质量分数添加到 PHB/PCL(75/25)混合溶液中(将 EVAC 质量分数为 0, 3%, 5% 和 7% 的试样分别标记为 EVAC0, EVAC3, EVAC5, EVAC7), 50℃ 水浴搅拌直到混合均匀,随后通过溶液浇铸法制备薄膜。为了确保浇铸后溶剂完全去除,薄膜在真空下干燥 48 h,然后在 40℃ 下储存至少 2 d 进行退火。

1.4 测试与表征

(1) 单轴拉伸试验。

在室温下采用万能试验机测量薄膜的拉伸性能,拉伸速率为 10 mm/min。按照 ASTM D638-2002 标准制备了哑铃状的样品,尺寸为 200 mm×10 mm,平均厚度为 40~60 μm。使用应力-应变曲线的数据计算极限拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量。分别对每个试样测试 3 次,然后取它们的平均值和标准偏差。

(2) XRD 分析。

采用 XRD 仪(垂直测角仪)对样品进行扫描,研究薄膜样品的晶体结构。XRD 数据在 $2\theta=5^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内记录,扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$ (CuK α 辐射, $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$)。相对结晶度是通过结晶峰的面积除以总面积(结晶峰和非结晶峰)来计算的。

(3) DSC 分析。

采用 DSC 仪表征材料的热性能,在 N₂ 保护氛围下对试样进行测试,氮气流速为 60 mL/min。将样品(约 5 mg)封装在铝坩埚中,以 10℃/min 的升温速率从 -10℃ 加热到 200℃,恒温 3 min 以消除热历史。随后,以 15℃/min 的降温速率降至 -10℃,停留 5 min。最后以 10℃/min 的升温速率加热到 200℃。

结晶度通过式(1)计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w_f} \quad (1)$$

其中: w_f 是共混物中 PHB 或 PCL 的质量分数, ΔH_m 是熔融热焓, J/g, ΔH_m^0 是纯 PCL(139.5 J/g)^[12] 或 PHB(146 J/g)^[16] 100% 结晶的熔融热焓。

(4) TG 分析。

在 N₂ 氛围下,采用 TG 分析仪对试样进行测试,样品重量 3 mg,氮气流速 25 mL/min。从 40℃ 升温到 500℃,等温 5 min,升温速率 10℃/min,记录样品的热失重行为。

(5) ATR-FTIR 分析。

光谱范围 600~4 000 cm⁻¹,光谱的分辨率为 0.5 cm⁻¹,扫描 32 次。

(6) SEM 分析。

采用 SEM 观察样品的微观形貌。用导电胶将样品固定在样品台上,并对样品表面进行喷金处理增强导电性,然后在 SEM 上观察,加速电压设定为 7 kV,放大倍数为 3 000 倍。

(7) 数据分析。

数据进行单因素方差分析,采用 IBM SPSS 统计软件进行 Duncan 检验,均数比较采用 $P=0.05$ 的显著性水平,数据以均数±标准差表示。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

不同 EVAC 质量分数时,PHB/PCL 共混物薄膜拉伸性能(拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量)见表 1。

表 1 不同 EVAC 质量分数时 PHB/PCL/EVAC 共混物薄膜力学性能

试样编号	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa
EVAC0	7.39±0.33 c	4.4±0.09 c	324.99±7.25 a
EVAC3	63.94±7.77 a	6.59±0.09 b	257.09±29.93 b
EVAC5	50.88±5.53 b	7.82±0.35 a	354±12.91 a
EVAC7	48.29±4.82 b	6.32±0.1 b	281.54±16.35 b

注:同一列中 a, b, c 标注表明存在显著性差异($P<0.05$)

从不含 EVAC 的空白对照组中可以看出, PHB/PCL 薄膜展示出较高的初始拉伸弹性模量(324.99 MPa)和较低的断裂伸长率(7.39%),这就意味着对照组的力学性能整体表现为脆性破裂行为,韧性极差。随着增容剂 EVAC 的添加, PHB/PCL/EVAC 共混物薄膜的断裂伸长率呈现出显著性增加的趋势。特别是,当 EVAC 质量分数为 3% 时,其断裂伸长率是对照组的 8.6 倍,薄膜的韧性得到显著改善。此外,增容剂 EVAC 也显著增强了 PHB/PCL/EVAC 共混物薄膜的拉伸强度,从初始的 4.40 MPa 提升到最高值 7.82 MPa。这就表明 EVAC 在加入 PHB/PCL 共混体系后改善了其相容性,增强了两种聚合物之间的相互作用。这可能归因于 EVAC 中的聚醋酸乙烯酯嵌段具有高度的极性,与 PHB 和 PCL 链中包含的极性基团具有良好的亲和力。这也使得 EVAC 可以作为 PHB 和 PCL 之间的桥梁,从而改善它们的相容性和界面附着力^[17]。另一方面, EVAC 和 PHB、PCL 之间的酯交换反应可以极大地改善共混体系的界面相互作用^[18]。而 EVAC 链段中的羧基也可以与 PHB 和 PCL 中的端羟基发生酯化反应,形

成酯键,起加强作用^[19]。尽管表1中显示,当EVAC质量分数为5%时,PHB/PCL共混物薄膜的拉伸弹性模量略有增加,而含有3%和7%质量分数的共混物体系的弹性模量呈现下降趋势,PHB/PCL/EVAC共混物薄膜总体依旧呈现出较好的力学性能。综合而言,添加3%~5%质量分数的EVAC对PHB/PCL体系的力学性能改善效果尚佳,是较为理想的增容剂配比。为了进一步研究EVAC的增容机制,对PHB/PCL/EVAC体系进行理化性质的测定。

2.2 XRD分析

用XRD法研究了PHB/PCL/EVAC共混物的晶体结构和结晶度,图1为不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物的XRD谱图。对照组PHB/PCL共混物在 2θ 为 13.3° 、 16.8° 处出现两个强衍射峰,分别代表了(020)和(110)正交晶胞。在 2θ 为 20° 左右的峰表明了 β 晶型的存在,而 21.6° 和 22.4° 处的强度较弱的衍射峰分别对应于PHB的 α -晶型的(101)和(111)晶面, 25.6° 和 27.1° 处检测到的峰分别为(130)和(140)晶面^[20]。此外,由于PHB和PCL在 20° 左右具有相似的衍射角,PCL在 21° 和 23.8° 左右的特征衍射峰可能会被PHB抑制^[21]。随着EVAC加入,PHB/PCL/EVAC共混物的衍射峰的位置和峰值强度都发生了变化(见图1)。在 2θ 为 13.3° 和 16.8° 处的特征衍射峰略微向右偏移且衍射峰强度

明显降低,同时,图谱中未发现过多的杂质相衍射峰,这就表明了EVAC的引入降低了PHB/PCL混合体系的结晶度,但没有显著影响PHB/PCL共混物的结晶结构^[22]。此外, 2θ 为 20° 处的衍射峰变得难以捕捉, 21.6° 和 22.4° 处的衍射峰宽度增加,这就暗示了PHB/PCL/EVAC共混体系中 β 晶型向 α 晶型的转变。

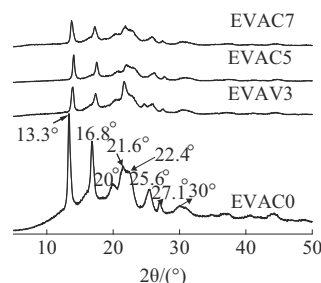


图1 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物的XRD图

通过布拉格方程式(2)来计算其晶面间距,得到相应的晶面间距数据总结后列于表2。由表2可以看出,在PHB/PCL共混物中加入EVAC后,混合体系各晶面的特征衍射峰所对应的角度 θ 均增大,晶面间距则相应均减小。尤其是加入5% EVAC后晶面间距下降幅度最大,且在晶面(020)和(130)处晶面间距下降最为显著。造成这种现象的原因可能是EVAC与PHB和PCL之间形成的共价键缩短了分子链之间的距离,晶面间距减小。

表2 不同EVAC质量分数时PHB/PCL/EVAC共混物的 d 值, 2θ 值和 X_c

晶面	0%		3%		5%		7%	
	$2\theta/^\circ$	d/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm
020	13.34	0.663 7	13.94	0.635 3	14.05	0.630 3	13.74	0.644 5
110	16.82	0.527 1	16.82	0.527 1	16.87	0.525 6	16.87	0.525 6
101	21.57	0.412 0	21.62	0.411 0	21.88	0.406 2	21.87	0.406 4
111	22.38	0.397 3	22.48	0.395 5	22.48	0.395 5	22.48	0.395 6
130	25.56	0.348 6	25.87	0.344 4	26.22	0.339 9	25.82	0.345 1
140	27.07	0.329 4	27.58	0.323 4	27.74	0.321 6	27.48	0.324 6
$X_c/\%$	52.70		35.64		51.00		51.60	

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

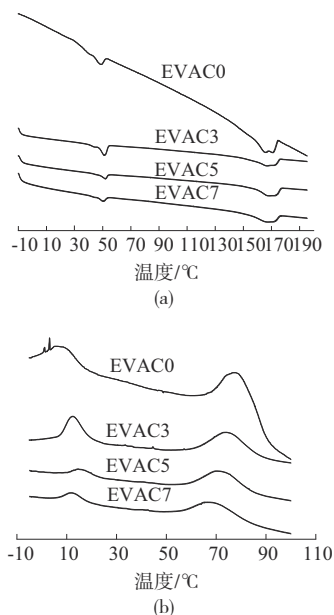
其中, d 为晶面间距,nm; θ 为入射线、反射线与反射晶面间的夹角, $^\circ$; λ 是波长(此处取值为0.154 184 nm)。

对PHB/PCL/EVAC共混体系的XRD图谱进行分峰处理,计算得到的相对结晶度(X_c)列于表2。由表2可知,加入EVAC后的PHB/PCL共混物的 X_c 下降。当EVAC的质量分数为5%和7%时,共混体系的 X_c 下降量可以忽略。当EVAC的质量分数为3%,PHB/PCL/EVAC共混体系的 X_c 从52.7%显著降低到

35.64%。这可能是因为PHB/PCL/EVAC共混体系中由规则型的 β 晶型向结构比较松散、不规则的 α -晶型的转变引起的。此外,由于PHB和PCL的衍射峰相互重叠,很难单独通过XRD测试准确估计每个组分的结晶度值,还需结合DSC实验结果共同评估结晶性能的变化。

2.3 DSC热力学性能分析

图2分别展示了PHB/PCL/EVAC共混体系的第一次降温和第二次升温的DSC曲线,并将相应参数列于表3中。从图2可以看出,PHB/PCL/EVAC共



a—第二次升温曲线;b—第一次降温曲线

图2 不同EVAC质量分数时PHB/PCL/EVAC共混物的DSC曲线

混体系在熔融和结晶过程中具有明显的两个峰, PHB 呈现出较高温度的熔融峰(T_{m1})和结晶峰(T_{c1}), PCL 则呈现出较低温度的熔融峰(T_{m2})和结晶峰(T_{c2})。纯 PHB 的玻璃化转变温度(T_g)为 1.58°C 。当混入聚合物 PCL 后, PHB 链段的 T_g 降低到 -0.31°C , 往共混体系中加入 EVAC 将进一步降低 T_g 值。当 EVAC 添加量为 3%, T_g 值达到最低值 -6.9°C 。这可能是因为共混体系中, PCL 链段具有良好运动能力, 同时 EVAC 的添加可以提高共混物之间的相容性, 从而提升了 PHB 非晶区中分子链的运动能力。这就是前文所述加入 EVAC 后, EVAC 3 共混物的断裂伸长率为最大值的原因。

在第二次升温过程中(图 2a), 两个熔融峰分别

对应于 PHB 的 165.38°C (T_{m1}) 和 PCL 的 48.53°C (T_{m2})。随着 EVAC 加入到混合体系后, T_{m1} 温度波动 ($<1^\circ\text{C}$) 可以忽略不计, 而 T_{m2} 则向较高温度偏移。同时与之对应的熔融焓值 H_{m1} 和 H_{m2} 则呈现出相反的变化趋势, 分别表现为下降和增加。当 EVAC 的质量分数为 3%, T_{m1} 降低到最低值 165.27°C , 对应的融化焓值 H_{m1} 从 47.39 J/g 下降到 43.79 J/g , 而 T_{m2} 则从 48.53°C 增加到 49.9°C , 对应的融化焓值 H_{m2} 从 7.33 J/g 增加到 15.36 J/g (见表 3)。PHB 的熔融峰变宽和融化焓下降说明表明 EVAC 和 PHB 具有一定的相容性, EVAC 破坏了 PHB 的结晶完善程度, 使其有序性降低^[14]。此外, 共混体系中 PHB 的 X_c 从 43.30% 下降到 39.99%, 也间接验证了此结果。EVAC 的增容作用限制了 PHB 相的结晶行为^[23], 这与 XRD 得到的相对结晶度变化规律(图 1)相符合。

在降温过程中(图 2b), 两个结晶峰分别对应于 PHB 的 79.15°C (T_{c1}) 和 PCL 的 10.09°C (T_{c2}) (见表 3)。 H_{c1} 和 H_{c2} 分别为结晶峰所对应的结晶焓值。随着 EVAC 加入到混合体系后, T_{c1} 向较低温度偏移, 相反, T_{c2} 则向较高温度偏移, 同时与之对应的结晶焓值 H_{c1} 显著增加。这就说明了 EVAC 的加入导致了 PHB 更高的过冷现象的产生, 限制了 PHB 结晶过程中链的流动性^[24], 进而导致更小更不完美的晶体的出现。与之对应的 PCL 由于异质成核作用导致了结晶度的增加。随着 EVAC 添加量从 3% 增加到 7% 时, T_{c1} 从 74.73°C 下降到 68.81°C , H_{m1} 也呈现出同样下降趋势, 这表明在增容剂 EVAC 加入后的共混体系中, PHB 和 PCL 共混物之间产生了部分交联^[25], 体系中 PHB 链和 PCL 链的规律性被破坏, 从而导致更多的分支结构和交联结构, 这种相互作用最终影响了 PHB 和 PCL 结晶度的变化。

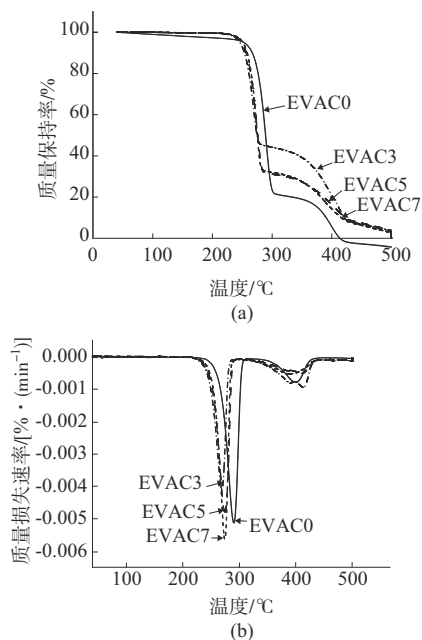
表3 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物在第二次升温扫描和降温扫描热力学参数

试样编号	降温				$T_{g\text{PHB}}/^\circ\text{C}$	第二次升温				$X_c/\%$	
	$T_{c1}/^\circ\text{C}$	$H_{c1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{c2}/^\circ\text{C}$	$H_{c2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$		$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$H_{m1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$H_{m2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	PHB	PCL
EVAC0	79.15	35.15	10.09	12.17	-0.31	165.38	47.39	48.53	7.33	43.30	21.00
EVAC3	74.73	43.53	12.84	24.13	-6.9	165.27	43.79	49.9	15.36	39.99	44.04
EVAC5	71.71	41.26	14.64	7.12	-6.42	166.24	46.39	50.38	11.93	42.37	34.21
EVAC7	68.81	41.88	12.25	8.48	-5.41	165.39	46.31	49.17	9.82	42.29	28.15

2.4 TG 分析

通过 TG 分析研究了 PHB/PCL/EVAC 共混体系的热稳定性, 如图 3 所示, 其重要的热稳定参数, 包括失重为 5% 所对应的温度 ($T_{-5\%}$)、失重为 10% 所对应的温度 ($T_{-10\%}$)、失重为 50% 所对应的温度 ($T_{-50\%}$)、PHB 的最大降解时温度 ($T_{\text{max PHB}}$)、PCL 的最大降解时

温度 ($T_{\text{max PCL}}$) 和温度 400°C 的残余量 (R_{400}) 都总结在表 4 中。如图 3a 所示, PHB/PCL 共混物的 TG 曲线有两个不同阶段, 第一个降解温度范围是 $240 \sim 300^\circ\text{C}$, 这代表着 PHB 的降解阶段, 第二个降解温度范围在 $300 \sim 420^\circ\text{C}$, 这代表着 PCL 的降解阶段^[10]。由表 4 和图 3 可以看出, 不同比例 EVAC 的添加对



a—TG曲线;b—DTG曲线

图3 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物的TG和DTG曲线

表4 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物的TG数据

试样编号	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max\text{PHB}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max\text{PCL}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{400}/\%$
EVAC0	253	267	289.2	290.5	399.7	5.7
EVAC3	246.5	254	275	269	414	21.1
EVAC5	249.3	257	276	274	408	16.4
EVAC7	251	258.5	275.5	274	390	14.2

PHB/PCL共混体系的热稳定性产生了不同的影响。EVAC的添加分别引起了共混体系的 $T_{-5\%}$ 、 $T_{-10\%}$ 、 $T_{-50\%}$ 和 $T_{\max\text{PHB}}$ 的下降,而 $T_{\max\text{PCL}}$ 却表现出上升的趋势。当EVAC的质量分数为3%时,共混体系的 $T_{-5\%}$ 、 $T_{-10\%}$ 、 $T_{-50\%}$ 和 $T_{\max\text{PHB}}$ 下降至最小值,分别从参考体系的253,267,289.2,290.5 $^{\circ}\text{C}$ 下降为246.5,254,275 $^{\circ}\text{C}$ 和269 $^{\circ}\text{C}$,相反, $T_{\max\text{PCL}}$ 却从参考体系的399.7 $^{\circ}\text{C}$ 升高至最高值414 $^{\circ}\text{C}$ 。这就表明,EVAC的添加降低了共混体系降解的起始温度,这主要是由于EVAC削弱了PHB热稳定性的缘故造成的,反之,EVAC显著提升了PCL的热稳定性。另外,加入EVAC后使PHB/PCL体系的 R_{400} 从5.7%分别增加到21.1%,16.4%和14.2%。这表明EVAC的添加引起了共混物之间发生了部分交联,阻碍了体系中PCL的降解,从而阻碍了挥发性化合物的产生^[12]。总而言之,适量的EVAC(3%)的添加虽然降低了共混体系的降解初始温度(6.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右),却显著改善了PHB/PCL共混体系的总体热稳定性。

2.5 ATR-FTIR分析

通过ATR-FTIR光谱探究了不同EVAC添加量对PHB/PCL/EVAC共混体系化学结构影响,结果如图4所示。对于纯EVAC而言,图谱在2850 cm^{-1} 处出现的特征峰代表着亚甲基(CH_2)吸收峰,而1737 cm^{-1} 左右的吸收峰可归因于乙酸中羰基($\text{C}=\text{O}$)的拉伸振动^[26]。对PHB/PCL共混体系而言,在2933 cm^{-1} 和2873 cm^{-1} 处吸收峰代表着亚甲基(CH_2)拉伸振动^[27],而在1720 cm^{-1} 左右的吸收峰是由于PCL和PHB的 $\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动^[28],1055 cm^{-1} 和1044 cm^{-1} 处特征甲基带则暗示了PHB的存在。当EVAC加入PHB/PCL后形成三元共混体系,EVAC在2850 cm^{-1} 的亚甲基吸收峰并未被PHB/PCL共混物的亚甲基峰覆盖,证明了EVAC在共混体系中的存在^[29]。此外,1737 cm^{-1} 左右的吸收峰消失,这就暗示着EVAC和共混体系中PHB或者PCL发生了酯交换反应。同时,EVAC的添加引起了PHB/PCL共混体系峰值的显著下降,这也可能是EVAC与PHB/PCL发生反应引起的^[30]。

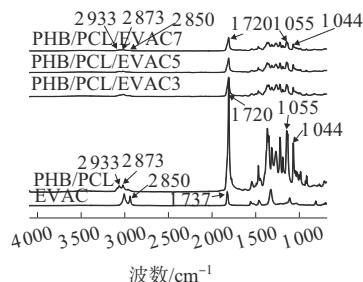
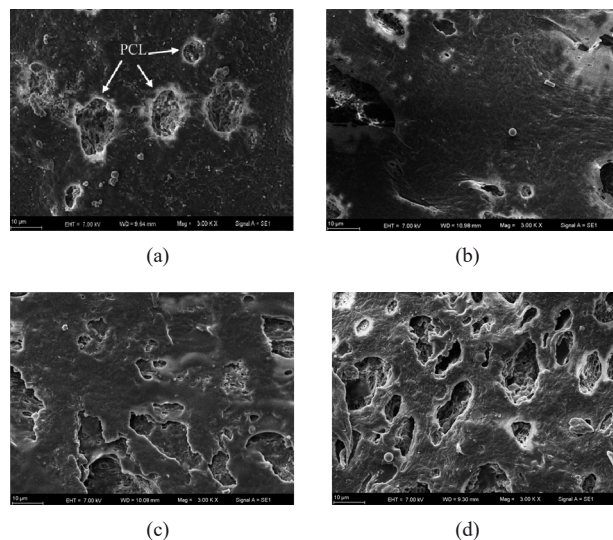


图4 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物ATR-FTIR谱图

2.6 SEM形貌分析

图5为不同EVAC添加量时PHB/PCL/EVAC共混体系的微观结构SEM照片。由图5a可以看出,PHB/PCL体系的相容性较差,两相结构比较清晰,呈现出典型的“海-岛”结构,“海”为PHB相,“岛”为PCL相^[31],PCL呈现大粒径颗粒且均匀分布在PHB基体中。其次,从图5b~图5d可以看出,当共混体系中分别加入3%,5%和7%的EVAC后,PCL颗粒被破坏,相界面变得模糊,PHB/PCL共混体系的不混溶形态转变为均相结构。这表明EVAC增容后,减小了分散相的尺寸,PHB和PCL的相容性有了很大改善,两相间的结合力也有所提高^[32]。Quiles等^[33]也观察到了相似的行为。在力学性能上表现为断裂伸长率的提高,这与力学实验的结果高度一致。此外,从图5b中还可以看出,当EVAC添加量为3%

时,PHB和PCL之间的空洞消失,两相之间的键合更紧密以及两相的间隙减小,因此两相的界面结合力提高。总而言之,PHB/PCL/EVAC三元共混体系中没有分散颗粒的出现,此时EVAC对共混物的增容效果最佳。



a—EVAC0;b—EVAC3;c—EVAC5;d—EVAC7

图5 不同EVAC质量分数的PHB/PCL/EVAC共混物的SEM图

3 结论

通过制备不同EVAC质量分数的PHB/PCL(75/25)共混材料,研究增容剂EVAC的质量分数对PHB/PCL共混物力学和理化性能的影响,主要结论如下:

(1) EVAC的加入改善了共混体系的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率均增加。当EVAC的质量分数为3%时,共混物的韧性最好,拉伸强度和断裂伸长率分别由原来的4.4 MPa, 7.39%增加到6.59 MPa, 63.94%,拉伸弹性模量由324.99 MPa下降为257 MPa。

(2) 加入EVAC后,共混物的晶面间距减小,相对结晶度降低,共混体系中 β 晶型转变为 α 晶型。

(3) EVAC的加入限制了PHB链的流动性,PHB相的结晶度和玻璃化转变温度均降低,PCL相由于异质成核作用导致了结晶度的增加。

(4) 适量的EVAC(3%)的加入虽然略微降低了共混体系的降解初始温度,却显著改善了共混体系的总体热稳定性。

(5) PHB/PCL/EVAC体系中属于EVAC的羰基($C=O$)吸收峰消失,这表明EVAC与PHB/PCL共混物之间发生了酯交换反应。

(6) PHB/PCL共混体系呈现出典型的“海-岛”结构,界面结合较差。加入EVAC后,PCL分散相的尺寸减小,形成均相结构,界面结合力增强,提升了PHB/PCL共混物的相容性,且当EVAC的质量分数为3%时,增容效果最佳。

参考文献

- [1] 王洪江,孙诚,曲颖. 食品包装复合材料现状及发展趋势[J]. 包装与食品机械,2009,27(1):58-62.
Wang Hongjiang, Sun Cheng, Qu Ying. Current status and development trends of compound food-packaging materials[J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27(1):58-62.
- [2] Zhang M, Thomas N L. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties[J]. Advances in Polymer Technology, 2011, 30(2):67-79.
- [3] Wei L, Liang S, McDonald A G. Thermophysical properties and biodegradation behavior of green composites made from polyhydroxybutyrate and potato peel waste fermentation residue[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 69:91-103.
- [4] Yeo J C C, Muiruri J K, Thitsartarn W, et al. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2018, 92:1 092-1 116.
- [5] Çatiker E, Sancaktar E. Blends of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(β -alanine) and its derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(13). DOI: 10.1002/app.40484.
- [6] 马修钰. PLA/PHB复合包装膜的制备及应用研究[D]. 天津:天津科技大学,2017.
Ma Xiuyu. Research on application and preparation of PLA/PHB composite packaging film[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017.
- [7] Righetti M C, Cinelli P, Aliotta L, et al. Immiscible PHB/PBS and PHB/PBSA blends: Morphology, phase composition and modelling of elastic modulus[J]. Polymer International, 2021, 71(1):47-56.
- [8] Vinicius B, Silvio D B, Mariana B, et al. Effect of babassu natural filler on PBAT/PHB biodegradable blends: an investigation of thermal, mechanical, and morphological behavior[J]. Materials, 2018, 11(5):820-820.
- [9] Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(6):1 215-1 233.
- [10] Garcia-Garcia D, Ferri J M, Boronat T, et al. Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate)(PHB) and poly(caprolactone)(PCL) blends with improved impact properties[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(12):3 333-3 350.
- [11] Liao C P, Bin Ahmad M, Shameli K, et al. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate/polycaprolactone nanocomposites[J]. The Scientific World Journal, 2014. DOI: 10.1155/2014/572726.
- [12] Przybysz M, Zedler Ł, Saeb M R, et al. Structure-property rela-

- tionships in peroxide-assisted blends of poly(ϵ -caprolactone) and poly(3-hydroxybutyrate)[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 127:113–122.
- [13] 卢伟,余汉成,居学成. EVA增容HDPE/PLA共混体系的研究[J]. *塑料科技*, 2012, 40(12):69–71.
Lu Wei, Yu Hancheng, Ju Xuecheng. Study on HDPE/PLA blends coMPatibilized with EVA[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(12):69–71.
- [14] 张育英,郝广杰,郭天瑛,等. EVA增容PP/HDPE共混体系的形态结构与性能[J]. *离子交换与吸附*, 2000, 16(5):449–453.
Zhang Yuying, Hao Guangjie, Guo Tianying, et al. Morphology and properties of EVA-Compatibilized PP/HDPE blends [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2000, 16(5):449–453.
- [15] Abdel Tawab K, Ibrahim S M, Magida M M. The effect of gamma irradiation on mechanical, and thermal properties of recycling polyethylene terephthalate and low density polyethylene (R-PET/LDPE) blend compatibilized by ethylene vinyl acetate (EVA)[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 295(2):1 313–1 319.
- [16] Panaitescu D M, Nicolae C A, Frone A N, et al. Plasticized poly (3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(19). DOI:10.1002/app.44810.
- [17] Ferri J M, Garcia-Garcia D, Rayón E, et al. Compatibilization and characterization of polylactide and biopolyethylene binary blends by non-reactive and reactive compatibilization approaches [J]. *Polymers*, 2020, 12(6). DOI:10.3390/polym12061344.
- [18] Li Z M, Yang W, Xie B H, et al. Effects of compatibilization on the essential work of fracture parameters of in situ microfiber reinforced poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blend [J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(14):1 867–1 878.
- [19] 秦艳分. PP/TPEE共混物的制备及其性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2013.
Qin Yanfen. The study of preparation and properties of PP/TPEE blends[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013.
- [20] Mottin A C, Ayres E, Oréfice R L, et al. What changes in poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) when processed as electrospun nanofibers or thermo-compression molded film[J]. *Materials Research*, 2016, 19(1):57–66.
- [21] Ding Y, Roether J A, Boccaccini A R, et al. Fabrication of electrospun poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ϵ -caprolactone)/silica hybrid fibermats with and without calcium addition[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 55:222–234.
- [22] 张云飞. 硅灰石填充PLA/PBAT共混体系的结构与性能研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2020.
Zhang Yunfei. Study on structure and performance of wollastonite filled PLA/PBAT blend system[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.
- [23] Wu D, Huang A, Fan J, et al. Effect of blending procedures and reactive compatibilizers on the properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) blends [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(2):95–108.
- [24] Wei L, McDonald A G. Peroxide induced cross-linking by reactive melt processing of two biopolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(l-lactic acid) to improve their melting processability [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(13). DOI: 10.1002/app.41724.
- [25] Przybysz M, Marć M, Klein M, et al. Structural, mechanical and thermal behavior assessments of PCL/PHB blends reactively coMPatibilized with organic peroxides[J]. *Polymer Testing*, 2018, 67: 513–521.
- [26] Wang M, Liang X, Wu H, et al. Super toughed poly (lactic acid)/poly (ethylene vinyl acetate) blends compatibilized by ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 193. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2021.109705.
- [27] Xia S, Shen Y, Zhou Y, et al. Biodegradable multiblock copolymers containing poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)], poly(ϵ -caprolactone), and polyhedral oligomeric silsesquioxane: synthesis, characterization, and tensile property[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(10):1 667–1 677.
- [28] Chen C, Fei B, Peng S, et al. Synthesis and characterization of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) copolyester by transesterification[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(17):1 893–1 903.
- [29] Singla R K, Maiti S N, Ghosh A K. Mechanical, morphological, and solid-state viscoelastic responses of poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate super-tough blend reinforced with halloysite nanotubes[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(22): 10 278–10 292.
- [30] Xue B, He H Z, Huang Z X, et al. Fabrication of super-tough ternary blends by melt compounding of poly(lactic acid) with poly (butylene succinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172:743–749.
- [31] Nishida M, Yasuda K, Nishida M. Correlative analysis between morphology and mechanical properties of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) blended with polycaprolactone (PCL) using solid-state NMR[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91. DOI:10.1016/j. polymer-testing.2020.106780.
- [32] 任崇荣,任凤梅,马海红,等. 高含量淀粉/HDPE片材的制备及力学性能研究[J]. *塑料工业*, 2008, 36(10):16–19.
Ren Chongrong, Ren Fengmei, Ma Haihong, et al. Preparation and mechanical properties of high content starch/HDPE sheet[J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(10):16–19.
- [33] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Jorda-Vilaplana A, et al. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(16). DOI:10.1002/app.47396.