

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.008

PLA 增强改性 PBS 共混物制备及性能

赵龙¹, 徐鼎¹, 庞素娟², 潘莉莎³

(1. 海南大学材料科学与工程学院, 海口 570228; 2. 海南大学理学院, 海口 570228; 3. 海南大学化学工程与技术学院, 海口 570228)

摘要: 采用熔融共混法制备聚丁二酸丁二酯 (PBS)/聚乳酸 (PLA) 共混物, 研究 PLA 含量对共混物的熔体流动速率 (MFR)、拉伸性能、微观形貌以及结晶结构的影响。结果表明, 由于 PLA 熔体的较高黏度, 导致 PBS/PLA 共混物的 MFR 随着 PLA 含量增大而显著降低。适量 PLA 的加入可实现其对 PBS 的增强增韧, 当 PLA 质量分数为 30% 时, 共混物的拉伸屈服强度、拉伸弹性模量以及断裂伸长率分别由纯 PBS 的 32.0, 473.1 MPa 和 282.5% 增大至 34.4, 610.8 MPa 和 455.2%, 拉伸性能最优。而当 PLA 质量分数增大至 40% 时, 共混物中出现严重的 PLA 相合并, 导致其断裂伸长率剧烈降低至 11.3%。此外, 结晶测试结果表明, 共混物中 PBS 基体为半结晶结构, 而 PLA 分散相为非晶态结构, PLA 的加入会导致 PBS 结晶度降低。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 聚乳酸; 拉伸性能; 结晶

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0039-07

Preparation and Performances of PBS Blended with PLA as Reinforcement Component

Zhao Long¹, Xu Nai¹, Pang Sujuan², Pan Lisha³

(1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Polybutylene succinate (PBS)/polylactic acid (PLA) blends were prepared by melt blending. Effects of PLA content on melt flow rate (MFR), tensile properties, micro-morphology and crystal structure of the PBS/PLA blends were researched. The results show that, with increasing the PLA content, the MFR of the PBS/PLA blends decreases largely due to higher melt viscosity of PLA component. PLA with appropriate content can realize the reinforcing and toughening effects for PBS, when PLA content increases to 30 wt%, the tensile yield strength, tensile modulus and elongation at break of the blend are improved from 32.0, 473.1 MPa and 282.5% of neat PBS to 34.4, 610.8 MPa and 455.2%, respectively, which shows the optimal tensile performances. However, with further increasing the PLA content to 40 wt%, a serious PLA phase merging behavior happens in the PBS matrix, resulting in a sharp reduction in tensile ductility. As a result, the elongation at break of the PBS/PLA (60/40) blend drastically falls to 11.3%. The results obtained from crystallization characterizations indicate that the PBS matrix develops a semi-crystalline structure, while the PLA dispersed phase keeps in amorphous state in the PBS/PLA blends, the addition of PLA can cause the decrease of PBS crystallinity.

Keywords: polybutylene succinate; polylactic acid; tensile performance; crystallization

伴随经济快速发展, 废旧塑料制品在自然环境中的大量堆积, 使得全球环境问题日益增长。针对上述问题, 可生物降解聚合物材料正受到人们的广泛关注, 如聚乳酸 (PLA)^[1], 聚己内酯 (PCL)^[2], 聚丁二酸丁二酯 (PBS)^[3], 聚羟基丁酸酯 (PHB)^[4] 和聚碳

酸亚丙酯 (PPC)^[5] 等。其中, PBS 是一类具有良好应用前景的可生物降解材料, 由丁二酸和丁二醇共聚而成, 其综合力学性能接近聚乙烯材料。在堆肥条件下, PBS 可在数月内完全分解为水和二氧化碳。我国 PBS 类树脂研究开发以及产业化情况较好, 目

基金项目: 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2019013), 海南省产学研一体化专项项目 (cxy20150023), 国家自然科学基金项目地区科学基金 (51663010)

通讯作者: 庞素娟, 教授, 主要从事绿色及精细化工材料的研究 E-mail: psjuan@hainanu.edu.cn

收稿日期: 2020-03-08

引用格式: 赵龙, 徐鼎, 庞素娟, 等. PLA 增强改性 PBS 共混物制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 39-45.

Zhao Long, Xu Nai, Pang Sujuan, et al. Preparation and performances of PBS blended with PLA as reinforcement component[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 39-45.

前,包括新疆蓝山屯河聚酯有限公司、安徽和兴化工有限公司、杭州鑫富药业有限公司、山西金晖等大中型化工企业均有相关 PBS 类树脂产品推出,为 PBS 类下游制品的研发和推广奠定了较好的原料基础。但 PBS 较高的熔体流动性、较低的强度和模量需要通过改性来进一步提高,以便更好适应不同的加工成型工艺及使用性能要求。

目前,共混复合改性是 PBS 改性的主要方法之一,比如,通过与淀粉^[6]、纤维素^[7]、壳聚糖^[8]等有机填料共混改性,或者与二氧化硅^[9]、碳酸钙^[10]、蒙脱土^[11]、硫酸钙晶须^[12]等无机材料进行复合改性。

聚乳酸 (PLA) 是一类具有良好强度以及加工性能的可生物降解材料^[13-15]。将 PBS 和 PLA 混合,可以实现性能上的优势互补。目前,将柔韧性好的 PBS 作为增韧改性剂,研究 PBS 对 PLA 材料的增韧效果的相关研究报道较多^[16-18]。

而笔者利用 PLA 作为改性剂,研究硬质 PLA 对柔性 PBS 基体的增强改性效果。研究 PLA 含量对 PBS 材料熔体黏度、拉伸性能、微观形貌以及结晶结构的影响。测试结果发现,在合适 PLA 含量下,可以得到拉伸弹性模量、强度以及拉伸韧性同时得到提高的 PBS/PLA 共混材料,并对其拉伸断裂机理进行了分析和讨论。所得 PBS/PLA 共混材料可以用于制备薄膜类、无纺布类可生物降解制品,有望在海南省大力推进的生态环境保护及治理行动中发挥积极作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 美国 Nature Works 公司;

PBS: GS PlaTM AZ71, 日本三菱公司。

1.2 主要仪器与设备

共混密炼机: XS-60 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

模压机: CH-0206 型, 东莞市创宏仪器设备有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: XNR-400B 型, 承德德盛检测设备有限公司;

拉力机: WDW-1 型, 济南一诺世纪实验仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM3030 型, 日本日立公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA Q100 型, 美国 TA 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

首先, 将 PBS 与 PLA 树脂颗粒在 45℃ 下抽真空干燥 12 h 备用。按照 PBS/PLA 质量比为 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 进行称重, 将树脂颗粒进行预混。之后将预混料加入密炼机中熔融共混 12 min, 共混温度 190℃, 转速 50 r/min。停机卸料后, 得到一定质量的预压坯料, 备用。

将坯料置于模压机模具内, 在 190℃, 15 MPa 条件下压制 1 mm 薄板。随后, 将含有试样的高温模具快速转移至冷压机中, 快速冷却定型, 开模后得到片材。将片材用裁刀裁成哑铃型样条, 静止 48 h 后, 进行拉伸测试。

1.4 性能测试与结构表征

(1) MFR 测试。

使用 MFR 测定仪测试共混物的 MFR 值, 实验方法参照 GB/T 3682-2000, 测试条件为温度 190℃, 载荷 2.16 kg。

(2) 拉伸性能测试。

通过拉力机测试试样的拉伸性能, 实验方法参照 ISO 527-1-2012。相应的拉伸屈服强度、断裂伸长率和应力-应变曲线在 300 mm/min 的拉伸速度下获得, 拉伸弹性模量在 2 mm/min 的拉伸速度下获得。

(3) SEM 表征。

将试样在液氮中进行淬断, 对其断面进行喷金后, 置于 SEM 中观测其断面形貌并拍照。加速电压为 15 kV, 放大倍数为 2500 倍。

(4) WAXD 表征。

WAXD 测试的工作电压为 40 kV, CuK_α, 波长为 0.1542 nm, 2θ 范围 5°~40°, 扫描速率 2°/min。

(5) DSC 测试。

采用 DSC 仪测量试样的结晶度。称取 5~8 mg 试样放置于铝坩埚中, 通过压片机进行密封压制, 氮气流动速率为 50 mL/min, 样品从 20℃ 升温到 200℃, 升温速率为 10℃/min, 通过升温曲线得到样品的热力学参数, 结晶度 X_c 使用公式 (1) 进行计算:

$$X_c = \frac{|\Delta H_{m(PBS)}| - |\Delta H_{cc(PBS)}|}{w_{PBS} |\Delta H_{m(PBS)}^0|} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中, X_c 表示 PBS 基体的结晶度, w_{PBS} 为试样中 PBS 基体的质量分数, $\Delta H_{cc(PBS)}$, $\Delta H_{m(PBS)}$

分别表示试样中 PBS 基体的冷结晶焓值和熔融焓值, $\Delta H_{m(PBS)}^0$ 为 100% 结晶 PBS 的理想熔融焓 ($-200.0 \text{ J/g}^{[19]}$)。在实验中规定结晶放热焓值为正值, 熔融吸热焓值为负值。

2 结果与讨论

2.1 PBS/PLA 共混物的 MFR

为研究 PLA 含量对 PBS/PLA 共混物熔体流动性能的影响, 采用 MFR 测定仪对共混物的 MFR 值进行测量, 测试结果如图 1 所示。图 1 显示, 在 190°C 下, 纯 PBS 的 MFR 为 $29.1 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。随着 PLA 含量的增加, PBS/PLA 共混物的 MFR 出现快速降低的趋势。比如, 当 PLA 含量增大至 30% 和 40% 时, 其共混物 MFR 值分别降低至 $21.6 \text{ g}/10 \text{ min}$ 和 $16.4 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。这是由于 PLA 熔体黏度较大 (MFR 值仅为 $7.4 \text{ g}/10 \text{ min}$), 对共混物的熔体黏度具有明显增黏作用。相较于具有高熔体流动性 (高 MFR) 的纯 PBS 树脂而言, PBS/PLA 共混物的熔体流动性 (MFR) 大幅减小, 有利于提高 PBS 共混材料的熔体强度^[20], 有助于改善其在挤出及吹膜等加工过程中的成型稳定性能。

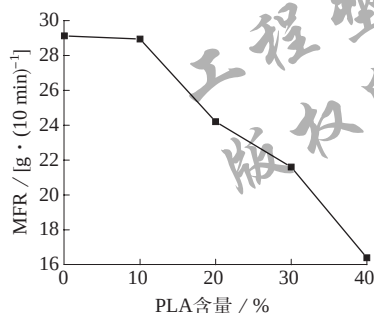
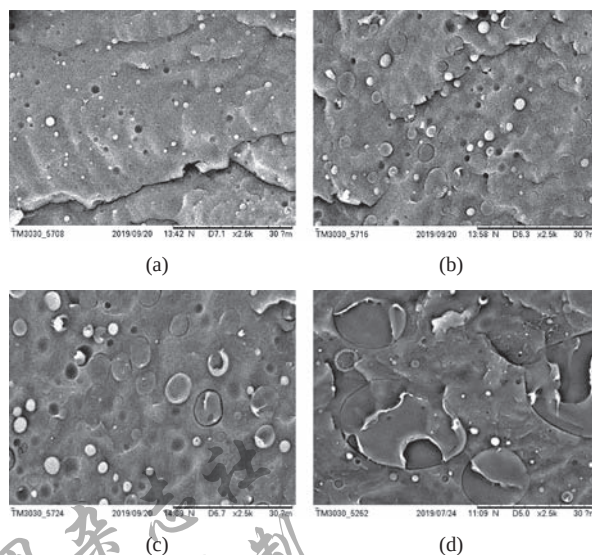


图 1 不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物的 MFR

2.2 PBS/PLA 共混物的微观形貌

众所周知, 聚合物共混物中分散相的形貌对其力学性能具有显著的影响。使用 SEM 对共混物试样的淬断面进行观察和拍照, 如图 2 所示。通过图 2 可知, 不同配比下, PBS/PLA 共混物微观结构都呈现典型的“海岛”状结构, 分散相 PLA 以颗粒状形态分散于基体 PBS 中。在 PBS/PLA (90/10) 共混物中, PLA 分散相以较小的颗粒尺寸 ($1\sim 2 \mu\text{m}$) 均匀分散在 PBS 基体中。而随着 PLA 含量增大至 20% 和 30% 时, PLA 分散相颗粒的粒径逐步增大至 $2\sim 6 \mu\text{m}$ 。可见, 当 PLA 含量为 10%~30% 时, PBS 基体与 PLA 分散相之间具有一定的相容性, 保证了 PLA 分散相以较小的尺寸均匀分散在 PBS 基体中。但随着 PLA 含量增大至 40% 时, PLA 分散

相开始出现较为严重的相合并现象, 部分 PLA 颗粒尺寸骤增至 $20 \mu\text{m}$, 甚至 $30 \mu\text{m}$ 以上。而显著的相合并, 及所造成的分散相颗粒尺寸大幅增加将不利于共混材料拉伸性能的改善。



PLA 含量: a—10%; b—20%; c—30%; d—40%

图 2 不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物的 SEM 照片

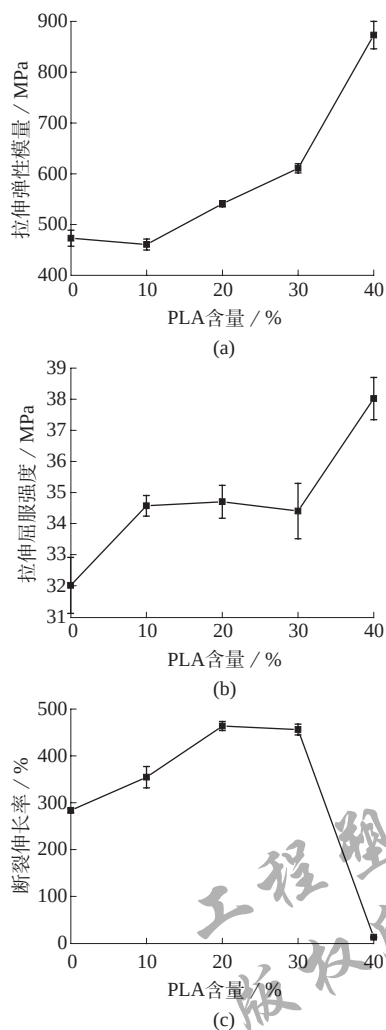
2.3 PBS/PLA 共混物的拉伸性能

图 3 给出了不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物试样的拉伸性能数据, 包括拉伸弹性模量、拉伸屈服强度和断裂伸长率。

由图 3a 可知, 随着 PLA 含量的增加, PBS/PLA 共混物的拉伸弹性模量不断增大。拉伸弹性模量衡量的是在弹性限度内材料的抗拉能力。根据胡克定律, 拉伸弹性模量越大, 代表着材料越不容易发生弹性形变, 刚性和强度越大。当 PLA 含量为 30% 时, 共混物的拉伸弹性模量从纯 PBS 的 473.1 MPa 上升到 610.8 MPa , 上升了 29.1%; 而当 PLA 含量增大至 40% 时, 拉伸弹性模量进一步增大至 873.1 MPa 。说明具有较高模量的 PLA (实测拉伸弹性模量在 2067.5 MPa 左右^[21]) 对 PBS 基体具有较好的增强效果。

此外, PLA 组分对 PBS/PLA 共混物的拉伸屈服强度也有一定的增强作用, 如图 3b 所示。随着 PLA 含量增大至 30%, 共混物拉伸屈服强度由纯 PBS 的 32.0 MPa 增大至 34.4 MPa ; 而 PLA 含量增大至 40% 时, 共混物的拉伸屈服强度进一步增大至 38.0 MPa 。

由图 3c 可以看出, 随着 PLA 的加入, PBS/PLA 共混物的拉伸韧性也出现了较大幅度的增长。



a—拉伸弹性模量; b—拉伸屈服强度; c—断裂伸长率

图3 不同PLA含量的PBS/PLA共混物的拉伸性能

纯PBS的断裂伸长率为282.5%。而当PLA含量增至20%时,其共混物的断裂伸长率增大至最大值,为462.7%;当PLA含量进一步增大至30%时,其断裂伸长率不再增大,维持在455.2%。众所周知,在聚合物共混和复合改性材料中,往往不能同时兼顾高韧性和高模量/强度。多数情况下,提高材料的模量和强度,其韧性会有较大损失;反之,材料韧性提高的情况下,其模量/强度会有明显的降低。较难制备出韧性和模量/强度同时得到提高的共混/复合材料。而由图3可以发现,当PLA含量 $\leq 30\%$ 时,PBS/PLA共混物的拉伸弹性模量、拉伸屈服强度以及断裂伸长率都得到了不同程度的提升。尤其是PBS/PLA(70/30)共混物,其拉伸弹性模量、强度和断裂伸长率都有较为明显的改善。而当PLA含量达到40%时,虽然PBS/PLA共混物的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度进一步增加,

但其断裂伸长率出现剧烈下跌,仅为11.3%。此时PBS/PLA(60/40)共混物转变为脆性材料。

针对上述实验结果,笔者提出了相应共混物在拉伸过程中的不同断裂机理。以PBS/PLA(70/30)和PBS/PLA(60/40)共混物为例进行讨论。

在图4各共混物试样的应力-应变曲线中可以看到,纯PBS及PBS/PLA共混物都具有明显的拉伸屈服点。而在拉伸测试过程中还观察到上述试样出现拉伸细颈(屈服点)现象的同时,还会出现样条发白(银纹)现象。说明PBS及共混物试样的拉伸断裂行为可归属于剪切带-银纹共存机理。

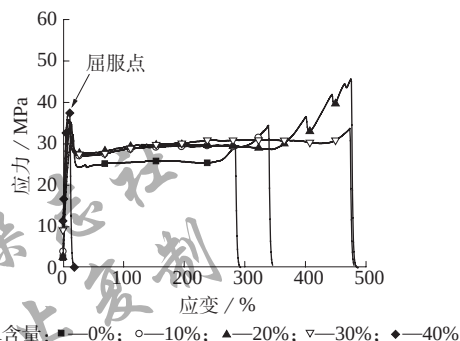


图4 不同PLA含量的PBS/PLA共混物的应力-应变曲线

对于纯PBS试样,其属于半结晶性聚合物材料,当受到拉伸应力开始屈服时,PBS基体内部形成大量剪切带,上述剪切带会对垂直于拉伸方向产生的大量银纹产生终止作用,因此,纯PBS试样的断裂伸长率可达到282.5%。而对于PBS/PLA(70/30)共混物,其基体内部充斥了大量的PLA分散颗粒。在外部拉力作用下,随着PBS基体开始发生形变和屈服,其内部的PLA分散颗粒也在其压力场和剪切场作用下发生取向形变;随着拉伸率增大,PLA分散相由颗粒状逐渐沿着拉伸方向延展成为纤维状,而相对于球形颗粒的分散相,具有纤维状等取向形态的分散相对垂直于拉伸方向产生的银纹具有更高的终止几率^[21]。因此,随着拉伸过程的进行,PBS/PLA(70/30)共混物中PLA分散相由颗粒状不断转变为纤维状,其内部对银纹的终止能力也不断得到增强,有效阻止银纹向微裂纹的转变,使得共混物试样的拉伸过程能够更加稳定地进行。综上可知,对于PBS/PLA(70/30)共混物试样,除了PBS基体形成的剪切带可以终止银纹发展外,不断纤维化的PLA分散相也能够有效阻止银纹发展为裂纹。因此,PBS/PLA共混物的断裂伸长率要优于纯PBS的断裂伸长率。PBS/PLA(70/30)共

混物试样拉伸过程中 PLA 分散相形变及其对银纹的终止机理示意图如图 5 所示。而对于 PBS/PLA (60/40) 共混物,由于其相分离和相合并较严重,导致 PLA 分散相颗粒尺寸过大。当试样受到应力作用时,过大的 PLA 颗粒容易从 PBS 中脱粘,导致裂纹的产生和快速发展,造成试样的过早断裂(断裂伸长率仅为 11.3%)。

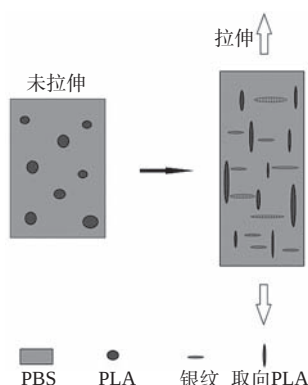
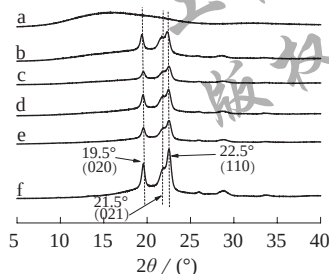


图5 PBS/PLA (70/30) 共混物试样拉伸过程中 PLA 分散相形变及其对银纹的终止机理示意图

2.4 PBS/PLA 共混物的结晶结构及结晶度

图 6 为纯 PBS, PLA 及 PBS/PLA 共混物试样的 WAXD 图谱。



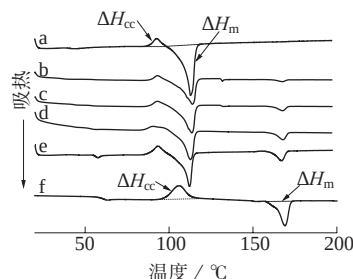
a—纯 PLA; b—PBS/PLA (60/40); c—PBS/PLA (70/30);
d—PBS/PLA (80/20); e—PBS/PLA (90/10); f—纯 PBS

图6 纯 PBS, PLA 及 PBS/PLA 共混物的 WAXD 图谱

由图 6 可知,纯 PLA 试样的 WAXD 图谱中未出现强的衍射峰,只是在 5° 至 30° 之间存在一个宽泛的弥散峰,这是 PLA 非晶组分的显著特征^[22]。而半结晶性 PLA 材料通常在 15.0°, 16.6° 和 18.9° 附近出现强衍射峰^[23]。可见,由于 PLA 熔体结晶速率缓慢,跟不上模压成型时的快速冷却速率,导致其试样冷却定型时来不及结晶,结晶度接近为 0,此时可视为无定型非晶材料。而纯 PBS 试样在 19.5°, 21.5° 和 22.5° 处出现三个显著的尖锐衍射峰,分别对应 PBS 晶体的 (020), (021) 和 (110) 晶面^[24]。这是由于 PBS 的熔体结晶速率快,跟得上模压成型时的冷却速率,导致其试样能够快速结晶,结晶

度较高,属于半结晶性材料。而对于 PBS/PLA 共混物而言,其衍射图谱上均在 19.5°, 21.5° 和 22.5° 处出现 PBS 基体的三个结晶衍射峰,而未出现 PLA 分散相的结晶衍射峰。说明模压成型所得的 PBS/PLA 共混物试样,其 PBS 基体为半结晶结构,而 PLA 分散相为非晶结构。

为了进一步得到 PBS 基体的结晶度,对各类试样进行 DSC 测试,获得的 DSC 升温曲线如图 7 所示。由图 7 可知,在纯 PBS 的升温 DSC 曲线上,在 93.0°C 附近出现的放热峰为 PBS 结晶结构中的不完善部分进一步向完善结晶结构演变时的冷结晶放热过程,其焓值较小,仅为 7.1 J/g。而随后在 112.7°C 附近出现的强烈吸热峰,则归结为 PBS 基体结晶部分的熔融峰。理论上,其熔融焓 $\Delta H_{m(PBS)}$ (-83.5 J/g) 的绝对值等于待测 PBS 试样已结晶部分的熔融焓绝对值加上 DSC 测试升温过程中所产生的冷结晶焓 $\Delta H_{cc(PBS)}$ 的绝对值。因此,根据公式 (1),可以计算得到纯 PBS 模压试样的结晶度为 38.2%。而对于纯 PLA 试样,其在 106.2°C 附近出现的较为强烈的放热峰则是由非晶 PLA 在 DSC 升温过程中发生强烈固体冷结晶所造成的。显然,纯 PLA 试样的冷结晶物理含义与纯 PBS 试样的冷结晶物理含义是不同的。而随后在 169.1°C 出现的吸热峰则归属于形成的 PLA 结晶部分的熔融过程。由于其熔融焓 $\Delta H_{m(PLA)}$ 的绝对值与其冷结晶焓 $\Delta H_{cc(PLA)}$ 的绝对值基本相等 ($|\Delta H_{cc(PLA)}| \approx |\Delta H_{m(PLA)}| = 32.87 \text{ J/g}$), 因此,纯 PLA 试样的结晶度约为 0。这与 WAXD 的分析结果相一致。



a—纯 PBS; b—PBS/PLA (90/10); c—PBS/PLA (80/20);
d—PBS/PLA (70/30); e—PBS/PLA (60/40); f—纯 PLA

图7 纯 PBS, PLA 及 PBS/PLA 共混物试样的升温 DSC 曲线

而对于 PBS/PLA 共混物试样,其升温 DSC 曲线上,PLA 分散相的冷结晶峰向低温移动,并与 PBS 基体的冷结晶峰重叠,从而合并为一个冷结晶放热峰。因此,合并后的冷结晶放热峰的冷结晶焓 $\Delta H_{cc(PBS+PLA)}$ 绝对值为 $\Delta H_{cc(PBS)}$ 绝对值和

$\Delta H_{cc(PLA)}$ 绝对值之和,而由 WAXD 分析可知,共混物中 PLA 分散相基本为非晶无定型态,结晶度接近为 0,故 $|\Delta H_{cc(PLA)}| \approx |\Delta H_{m(PLA)}|$,继而可求得 $|\Delta H_{cc(PBS)}| \approx |\Delta H_{cc(PBS+PLA)}| - |\Delta H_{m(PLA)}|$ 。不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物相关 DSC 热力学参数见表 1,利用公式 (1) 及上述 $|\Delta H_{cc(PBS)}|$ 计算公式并结合表 1 的热力学数据,最终可得到共混物中 PBS 基体的结晶度,如表 2 所示。由表 2 可知,随着 PLA 含量的增加, PBS 基体的结晶度有一定幅度的下降。这是由于众多细小 PLA 分散颗粒的存在阻碍了 PBS 大分子链及链段的规则排列能力,导致 PBS 基体的结晶度有所降低。而当 PLA 含量增大至 40% 时, PBS 基体的结晶度有所回升。这可归结于过量 PLA 的加入,导致 PLA 分散相出现显著的相合并,导致 PLA 分散相颗粒数目反而有所降低,使得分散相颗粒与颗粒间的间距增大,即 PBS 基体层厚度增大,有助于 PBS 大分子链及链段的规则排列,从而导致 PBS 基体结晶度出现回升。

表 1 不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物的 DSC 热力学参数

项 目	PLA 含量 / %			
	10	20	30	40
$T_{cc(PBS+PLA)} / ^\circ\text{C}$	92.98	92.91	90.90	93.40
$\Delta H_{cc(PBS+PLA)} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	6.34	7.68	11.39	15.50
$T_{m(PBS)} / ^\circ\text{C}$	113.96	113.51	112.66	112.30
$\Delta H_{m(PBS)} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-61.30	-54.06	-44.71	-47.36
$T_{m(PLA)} / ^\circ\text{C}$	167.58	167.61	167.76	167.10
$\Delta H_{m(PLA)} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	-2.73	-6.21	-9.98	-12.19

注: $T_{cc(PBS+PLA)}$ 为共混物 DSC 曲线中合并后的冷结晶放热峰对应的冷结晶温度; $T_{m(PBS)}$, $T_{m(PLA)}$ 分别为共混物中 PBS 相和 PLA 相的熔融温度。

表 2 不同 PLA 含量的 PBS/PLA 共混物中 PBS 基体的结晶度

项 目	PLA 含量 / %				
	0	10	20	30	40
结晶度 / %	38.2	32.05	32.87	30.93	36.7

3 结论

(1) 随着 PLA 含量的提高, PBS/PLA 共混物的熔体黏度增大,有利于改善其在挤出及吹膜等加工过程中的成型稳定性能。

(2) 当 PLA 含量 $\leq 30\%$ 时, PLA 分散相以较小尺寸均匀分散在 PLA 基体中。当 PLA 含量为 30% 时,共混物的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度分别由纯 PBS 的 473.1 MPa 和 32.0 MPa 增大至 610.8 MPa 和 34.4 MPa,同时其断裂伸长率由纯 PBS 的 282.5% 增大至 455.2%,综合拉伸性能最佳。而随 PLA 含量增大至 40%, PLA 分散相出现严重相分离和相合并,导致断裂伸长率剧烈跌至 11.3%。

(3) 通过模压法所得 PBS/PLA 共混物试样中,

PBS 基体为半结晶性结构,而 PLA 分散相保持无定型非晶结构。此外, PLA 的加入会使 PBS 基体的结晶度有所降低。

参考文献

- [1] Luchian-Lupu A-M, Zaharescu T, Lungulescu E-M, et al. Availability of PLA / SIS blends for packaging and medical applications[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 172. doi:10.1016/j.radphyschem.2020.108696.
- [2] Tian L J, Zhang Z T, Tian B, et al. Study on antibacterial properties and cytocompatibility of EPL coated 3D printed PCL / HA composite scaffolds[J]. RSC Advances, 2020, 10(8):4805-4816.
- [3] Marek A A, Verney V, Totaro G, et al. Organo-modified LDH fillers endowing multi-functionality to bio-based poly(butylene succinate):An extended study from the laboratory to possible market[J]. Applied Clay Science, 2020, 188. doi:10.1016/j.clay.2020.105502.
- [4] Maiti P, Batt C A, Giannelis E P. New biodegradable polyhydroxybutyrate / layered silicate nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(11):3393-3400.
- [5] Liao J G, Li Y Q, Zou Q, et al. Preparation, characterization and properties of nano-hydroxyapatite / polypropylene carbonate biocomposite[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 63:285-291.
- [6] Zeng J B, Jiao L, Li Y D, et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2):762-768.
- [7] Huang A, Peng X F, Geng L H, et al. Electrospun poly(butylene succinate) / cellulose nanocrystals bio-nanocomposite scaffolds for tissue engineering:Preparation, characterization and in vitro evaluation [J]. Polymer Testing, 2018, 71:101-109.
- [8] 张自强, 杨冰, 张以河. 壳聚糖 / 聚丁二酸丁二醇酯复合材料的结晶性、透湿性及流变性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(10):147-149.
- Zhang Ziqiang, Yang Bing, Zhang Yihe. Study on the crystallization, water vapor permeability and rheological property of chitosan / poly(butylene succinate) composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(10):147-149.
- [9] Chen X, Gug J I, Sobkowicz M J. Role of polymer / filler interactions in the linear viscoelasticity of poly(butylene succinate) / fumed silica nanocomposite[J]. Composites Science and Technology, 2014, 95:8-15.
- [10] Chen R Y, Zou W, Zhang H C, et al. Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate[J]. Polymer Testing, 2015, 42:160-167.
- [11] Phua Y J, Lau N S, Sudesh K, et al. Biodegradability studies of poly(butylene succinate) / organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions:Effects of clay loading

- and compatibiliser[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8):1 345–1 354.
- [12] 杨力, 卢翔, 何光建, 等. 拉伸力场主导作用下硫酸钙晶须(CSW)/PBS复合材料的制备与性能研究[J]. *高分子通报*, 2014(2):111–116.
- Yang Li, Lu Xiang, He Guangjian, et al. Effect of calcium sulfate whisker on the properties of polybutylene puccinate blended by vane extruder[J]. *Polymer Bulletin*, 2014(2):111–116.
- [13] Castro-Aguirre E, Iniguez-Franco F, Samsudin H, et al. Poly(lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:333–366.
- [14] 晋慧斌. 聚乳酸改性及在包装领域的应用[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(12):135–138.
- Jin HuiBin. Modification of polylactic acid and its application in packaging[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(12):135–138.
- [15] 王毅豪, 王淑瑶, 兰文婷, 等. 聚乳酸与常用纳米材料复合工艺的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(6):141–144.
- Wang Yihao, Wang Shuyao, Lan Wenting, et al. Research progress in composite technology of poly(lactic acid) and common nano materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(6):141–144.
- [16] Homklin R, Hongsriphan N. Mechanical and thermal properties of PLA / PBS co-continuous blends adding nucleating agent[J]. *Energy Procedia*, 2013, 34:871–879.
- [17] Zhou J T, Yao Z J, Zhou G, et al. Mechanical properties of PLA / PBS foamed composites reinforced by organophilic montmorillonite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(18).doi:10.1002/app.40773.
- [18] He L, Song F, Li D F, et al. Strong and tough polylactic acid based composites enabled by simultaneous reinforcement and interfacial compatibilization of microfibrillated cellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3):1 573–1 582.
- [19] 唐义祥, 楼白杨, 梁多平. 聚丁二酸丁二酯 / 纳米高岭土共混体系结晶及力学性能研究[J]. *高分子学报*, 2011(5):84–89.
- Tang Yixiang, Lou Baiyang, Liang Duoping. Investigation on crystallization and mechanical properties of poly(butylene succinate) / nano kaolin blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(5):84–89.
- [20] Lau H C, Bhattacharya S N, Field G J. Melt strength of polypropylene: Its relevance to thermoforming[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(11):1 915–1 923.
- [21] Song D, Wang K, Shen J N, et al. Effects of organic montmorillonite (OMMT) and pre-orientation on property of poly(l-lactic acid)(PLLA) / ethylene propylene diene monomer (EPDM) blends[J]. *Polymers*, 2020, 12.doi:10.3390/polym12010106.
- [22] Wu D F, Wu L, Wu L F, et al. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide / clay nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B*, 2007, 45(9):1 100–1 113.
- [23] Song Z J, Huang X L, Lu X L, et al. Improvement of microstructures and properties of poly(lactic acid) / poly(ϵ -caprolactone) blends compatibilized with polyoxymethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(31).doi:10.1002/app.46536.
- [24] Papageorgiou G Z, Papageorgiou D G, Chrissafis K, et al. Crystallization and melting behavior of poly(butylene succinate) nanocomposites containing silica-nanotubes and strontium hydroxyapatite nanorods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2):678–692.
-
- (上接第 33 页)
- [12] 崔嘉明, 杨大志. 脊柱转移瘤治疗策略: 3D 打印技术与精准治疗带来的优势[J]. *中国组织工程研究*, 2019, 23(36):5 875–5 881.
- Cui Jiaming, Yang Dazhi. Treatment strategy of spinal metastasis: Advantages brought by 3D printing technology and precision treatment[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2019, 23(36):5 875–5 881.
- [13] 阳范文, 尹朝辉, 冼彩虹, 等. PCL / 528 / 碳纳米管三元共混体系的结构与性能[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(10):40–45.
- Yang Fanwen, Yin Zhaohui, Xian Caihong, et al. Structure and properties of PCL / 528 / carbon nanotube ternary blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(10):40–45.
- [14] 阳范文, 陈海莲, 赵珊, 等. 一种纤维增强 PCL 复合材料及其制备方法: CN110804292A[P]. 2020-02-18.
- Yang Fanwen, Chen Hailian, Zhao Shan, et al. A fiber reinforced PCL composite and its preparation method: CN110804292A[P]. 2020-02-18.
- [15] 毛龙, 刘跃军, 范淑红. 聚吡咯改性层状黏土 / 聚己内酯抗菌纳米复合材料的制备与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8):1 726–1 732.
- Mao Long, Liu Yuejun, Fan Shuhong. Preparation and properties of polypyrrole modified layered clay / poly(ϵ -caprolactone) antibacterial nanocomposites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(8):1 726–1 732.
- [16] 柳蔚洲, 欧阳阅翰. PCL / 硫酸钡抗菌复合材料的制备与性能[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(3):88–91.
- Liu Weizhou, Ouyang Yuehan. The preparation and properties of PCL / BaSO₄ antibacterial composite[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(3):88–91.
- [17] 李玥, 张恒飞, 孟静静, 等. 聚己内酯 / 纳米氧化锌抗菌静电纺丝膜的制备及性能表征[J]. *中国塑料*, 2018, 32(8):65–71.
- Li Yue, Zhang Hengfei, Meng Jingjing, et al. Preparation and characterization of polycaprolactone / nano zinc oxide antibacterial electrospinning film[J]. *China Plastics*, 2018, 32(8):65–71.
- [18] 向声焱, 焦志伟, 马昊鹏, 等. 聚己内酯 / 纳米羟基磷灰石复合材料的 3D 打印及性能[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(8):122–125, 130.
- Xiang Shengyi, Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, et al. 3D printing and properties of PCL / nano-HA composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):122–125, 130.