

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.001

PLA/TPEE 共混物的制备及性能

傅楚娴¹, 刘斐¹, 宋迪¹, 徐甯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乳酸/热塑性聚醚酯弹性体 (PLA/TPEE) 共混物, 探究共混物配比、急冷和等温热处理温度对材料冲击性能及耐热性能的影响。差示扫描量热法测试结果表明, 急冷定型所得样品的结晶度小于 7%, 接近非晶态。而等温热处理所得样品的结晶度均达到 30% 以上。相对于急冷样品, 90℃等温热处理 20 min 所得样品的冲击性能和耐热性能均得到增强。当 TPEE 含量为 20% 时, 90℃等温结晶处理 20 min 所得样品的无缺口冲击强度和维卡软化点温度分别由急冷样条的 50.89 kJ/m² 和 66.2℃提升至 53.47 kJ/m² 和 160.8℃, 达到无缺口冲击强度和耐热性能最佳平衡点。90℃热处理 20 min 时, PLA 基体生成大量细小晶体, 一方面大大提升材料的耐热性能; 另一方面, 能够有效分散应力, 并与 TPEE 分散相一起诱导材料屈服, 从而提升冲击韧性。

关键词: 聚乳酸; 热塑性聚醚酯弹性体; 热处理; 结晶度; 冲击性能; 耐热性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0001-07

Preparation and Performances of PLA/TPEE Blends

Fu Chuxian¹, Liu Fei¹, Song Di¹, 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: Polylactide/thermoplastic poly(ether-ester) elastomer (PLA/TPEE) blends were prepared by melt blending method. Influences of mass ratio, quenching and isothermal heat treatment temperature on impact toughness and heat resistance of the PLA/TPEE blends were researched. According to DSC results, it is confirmed that the quenched specimens show low crystallinities (less than 7%), roughly being amorphous. In contrast, the crystallinities of crystallized specimens through isothermal heat treatment increase up to more than 30%. Moreover, compared with the quenched specimens with poor heat resistance, the crystallized specimens through isothermal heat treatment at 90℃ for 20 min present significantly enhanced heat resistance and improved impact toughness. The PLA/TPEE blend containing 20% TPEE isothermally heat treated at 90℃ for 20 min shows the optimum comprehensive performance, which unnotched impact strength and vicat softening temperature increase from 50.89 kJ/m² and 66.2℃ for the quenched PLA/TPEE blend to 53.47 kJ/m² and 160.8℃, respectively. It is found that there are a large amount of fine crystals formed in PLA matrix as the PLA/TPEE blends have been heat treated at 90℃ for 20 min. The aggregation structure filled with fine crystals not only can largely increase the heat resistance, but also show a synergistic toughening effect with TPEE through dispersing stress and inducing matrix yielding.

Keywords: polylactide; thermoplastic poly(ether-ester) elastomer; heat treatment; crystallinity; impact property; heat resistance

热塑性聚醚酯弹性体 (TPEE) 是一种嵌段共聚物, 由无定形脂肪族聚酯或聚醚类软段和芳香族聚酯类硬段交替排列构成, 兼具橡胶的弹性和塑料良

好的力学性能^[1]。TPEE 软段的玻璃化转变温度低, 赋予其优良的弹性; 而硬段的结晶性, 使其有较好的高温性能^[2], 在生产中可以通过调整软硬段的比

基金项目: 国家自然科学基金项目地区科学基金 (51663010, 51263007), 海南省产学研一体化专项项目 (cxy20150023)

通讯作者: 徐甯, 博士, 教授, 从事可生物降解聚合物的改性与加工成型研究 E-mail: xunai@hainanu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-28

引用格式: 傅楚娴, 刘斐, 宋迪, 等. PLA/TPEE 共混物的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 1-7.

Fu Chuxian, Liu Fei, Song Di, et al. Preparation and performances of PLA/TPEE blends[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 1-7.

例或者硬段的结晶度来得到不同性能的 TPEE 材料。TPEE 的加工性能好,易于成型,可用挤出、压延、注塑、吹塑等方式生产,故在汽车工业、纺织工业、医用领域方面得到广泛应用。

聚乳酸 (PLA) 是一种环境友好型热塑性线型脂肪族聚酯。因具有高拉伸强度和拉伸弹性模量、优异的光学性能、良好的生物相容性和可完全生物降解性,使得 PLA 成为传统不可生物降解型石油基塑料 (如聚丙烯、聚乙烯等) 的理想替代材料^[3-4]。但是, PLA 的脆性大、冲击强度低,同时,其结晶速率慢、结晶度低,导致其具有热变形温度低的缺点,限制了 PLA 制品的使用领域。因此,对 PLA 的改性及高性能化是当前相关研究的热点之一^[5]。一般采用柔性聚合物如热塑性聚氨酯 (PUR-T)^[6]、聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)^[7]、聚己内酯 (PCL)^[8] 等与 PLA 共混,增强 PLA 材料的韧性,而 PLA 的耐热性可通过加入成核剂^[9-10] 或热处理^[11-12] 提高其结晶度来改善。

用 TPEE 共混增韧 PLA, 有关 PLA/TPEE 共混材料的配比、热处理温度与冲击性能及耐热性能之间的关系的研究鲜有报道。笔者以不同配比的 TPEE 与 PLA 共混,并将共混材料在不同热处理温度下进行等温固体冷结晶,提高共混材料的结晶度和耐热形变性能,探究不同热处理温度及结晶度对材料冲击性能和耐热性能的影响,以期获得一种兼顾冲击性能和耐热性能的 PLA/TPEE 共混材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 密度为 1.24 g/cm³, 熔体流动速率为 3.0 g/(10 min) (190℃, 2.16 kg), 美国 Nature Works 公司。

TPEE: HYTREL 4069, 密度为 1.11 g/cm³, 熔体流动速率为 7.2 g/(10 min) (220℃, 2.16 kg), 美国 DuPont 公司。

1.2 主要仪器与设备

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, 东莞创宏仪器设备有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q25 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜 (POM): LWT300LPT 型, 上海测维光电技术有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德衡通试验

检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM3030 型, 日本 Hitachi 公司;

维卡软化点温度 (VST) 测试仪: XWB-300 型, 承德建德检测仪器有限公司。

1.3 样品制备

首先将 PLA, TPEE 树脂在 45℃ 真空干燥箱中干燥 12 h。将 PLA 和 TPEE 按一定质量比 (100/0, 90/10, 80/20, 70/30) 置于密炼机中进行共混, 下料, 得到 PLA/TPEE 共混物。共混条件为: 205℃ 下共混 8 min, 转速 50 r/min。

急冷冲击样品制备: 使用模压机将所得共混物分别压制成 4 mm 厚的板材, 热压条件为: 模板温度 210℃, 合模, 15 MPa 下保压 8 min, 中途进行两次排气, 然后急冷至室温, 开模后, 得到急冷板材, 再将板材用切割机切割成 80 mm × 10 mm × 4 mm 的样品, 待测。

等温热处理冲击样品制备: 重新制备上述配比的急冷板材, 将急冷板材连同模具转移至另外一台热压机中进行等温冷结晶热处理, 热处理条件为: 5 MPa 下分别以 90℃ 或 130℃ 对急冷板材进行等温热处理 20 min 后, 急冷至室温。再将板材用切割机切割成 80 mm × 10 mm × 4 mm 的样品, 待测。

不同配比的 PLA/TPEE 共混物均得到由三组不同热处理工艺所制备的样品 (急冷、90℃ 等温热处理 20 min 及 130℃ 等温热处理 20 min)。

1.4 性能测试与结构表征

(1) DSC 测试。

用 DSC 测定样品的结晶度。每组样品取 5 至 8 mg 于铝坩埚内压制密封, 放置在 DSC 样品室中, 氮气气氛 (50 mL/min), 以 10℃/min 从 0℃ 升温至 230℃, 通过升温曲线来记录相关参数, 根据式 (1) 计算样品的结晶度:

$$X_c = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc1}| - |\Delta H_{cc2}|}{\omega_{PLA} \times |\Delta H_m^0|} \quad (1)$$

式中: X_c ——样条的结晶度;

ΔH_{cc1} , ΔH_m ——分别为样品的冷结晶焓和熔融焓;

ΔH_{cc2} ——升温过程中不完善的 PLA 结晶结构向更加完善结晶结构转变时的放热焓;

ω_{PLA} ——样品中 PLA 的质量分数;

ΔH_m^0 ——PLA 结晶度为 100% 时的标准熔融

焓, $\Delta H_m^0 = 93.6 \text{ J/g}$ 。

(2) POM 观察。

取少量急冷样品置于两盖玻片间,于 220°C 热台上熔融,在 4 min 内将样品压成厚约 $20 \mu\text{m}$ 薄片,之后急冷至室温。每个配比样品制备两个急冷样品薄片,再将两个急冷样品薄片分别进行等温热处理,等温温度分别为 90°C 和 130°C ,热处理时间 20 min,最后急冷至室温,用于在 POM 下观察晶体形貌,放大倍数 500 倍。

(3) 冲击性能测试。

所有无缺口冲击用样品在温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(35 \pm 3)\%$ 的环境下放置 48 h 后,按照 GB/T 1843-2008 测定样品的无缺口冲击强度。每组至少记录 5 个以上有效值,取平均值。

(4) SEM 测试。

对样品的冲击断面进行喷金处理后,用 SEM 观察其微观形貌。加速电压为 15 kV,放大倍数为 3000 倍。

(5) VST 测试。

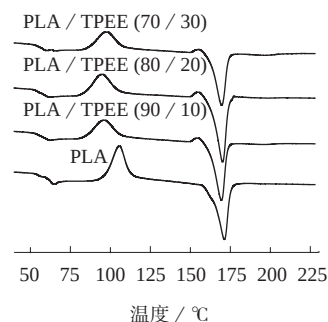
将冲击测试用样品裁成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 规格,按照 GB/T 1633-2000 测定样品的 VST,传热介质为苯基甲基硅油,升温速率为 $120^\circ\text{C}/\text{h}$,载荷为 10 N,初始温度 $\leq 30^\circ\text{C}$ 。多次测定,直至两侧表盘结果误差小于 2°C ,取两者的平均值。

2 结果与讨论

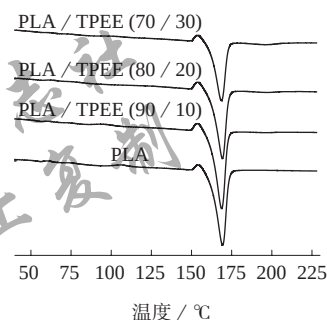
2.1 PLA/TPEE 共混物的 DSC 分析

图 1 为不同热处理条件下 PLA/TPEE 共混物样品的升温 DSC 曲线,相应的热力学参数列于表 1。由图 1 和表 1 可知,在急冷样品的升温 DSC 曲线上, 100°C 附近出现一个显著的冷结晶放热峰 T_{cc1} ,说明样品在急冷定型过程中,冷却速度过快,PLA 熔体的结晶速度跟不上降温速度,导致基体来不及结晶。而在样品的 DSC 升温测试过程中,来不及结晶的 PLA 基体又在温度超过其玻璃化转变温度 (65°C 左右) 时开始发生冷结晶,且其冷结晶焓值 ΔH_{cc1} 与后面出现的熔融峰 T_m 的熔融焓值 ΔH_m 相差无几,计算可知,急冷定型所得模压样品的结晶度均在 7% 以下,接近无定形的非晶状态。而对于 90°C 和 130°C 等温热处理 20 min 所得样品,其 DSC 升温曲线上均未出现冷结晶放热峰,仅仅在 170°C 附近出现熔融峰,说明急冷样品经过上述等温热处理后已经结晶,其结晶度均超过 30%。由表 1 可知, 130°C 下处理所得样品的结晶度略微高于 90°C 下处理所得样

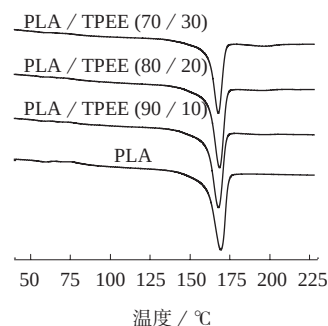
品,说明高温处理有利于结晶结构的生长。另外,由于 PLA 巨大的分子量、高熔体黏度等因素阻碍了大分子链段的运动和排列能力,导致一般加工过程中,PLA 基体的结晶度增大至 30%~40% 之间后,结晶结构基本停止生长,结晶度不再增大。



(a)



(b)



(c)

a—急冷样品; b— 90°C 等温热处理 20 min 样品;
c— 130°C 等温热处理 20 min 样品

图 1 不同热处理条件所得 PLA/TPEE 共混物样品的升温 DSC 曲线

此外, 90°C 热处理条件下所得样品的 DSC 升温曲线中,在 154°C 附近均出现了一个小放热峰 T_{cc2} ,该峰可归结为不完善的 α' 晶型向更加完善的 α 晶型转变过程。这是由于较低热处理温度下,PLA 大分子及链段的活动能力较弱,导致晶体发育相对不完善。而在 130°C 热处理条件下所得样品的 DSC 升温曲线中, T_{cc2} 峰消失,说明高温下 PLA 基体形成的晶体较为完善^[11]。

表 1 不同热处理方法所得 PLA/TPEE 共混物样品的热力学参数

PLA/TPEE 配比	热处理方法	$T_{cc1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cc2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
100/0	急冷	105.6	21.1			171.4	24.7	3.8
90/10	急冷	95.1	19.4	155.3	1.5	170.2	25.5	5.5
80/20	急冷	96.4	15.6	155.1	1.5	169.5	22.0	6.5
70/30	急冷	97.9	14.5	155.8	1.3	169.6	20.3	6.9
100/0	90℃等温 20 min			154.4	1.0	169.3	29.2	30.1
90/10	90℃等温 20 min			153.9	1.6	168.8	27.7	31.0
80/20	90℃等温 20 min			153.9	1.5	169.3	24.7	31.0
70/30	90℃等温 20 min			154.0	1.3	168.7	21.5	30.8
100/0	130℃等温 20 min					169.4	30.1	32.2
90/10	130℃等温 20 min					167.9	26.4	31.3
80/20	130℃等温 20 min					168.6	25.3	33.8
70/30	130℃等温 20 min					167.9	22.2	33.9

2.2 PLA/TPEE 共混物的 POM 分析

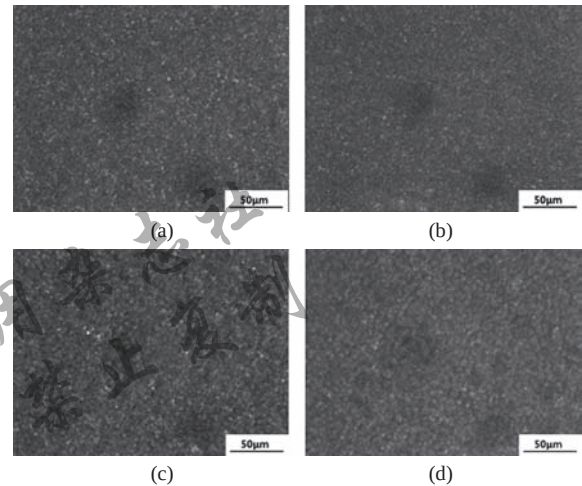
用 POM 分别观察在 90℃ 和 130℃ 下等温热处理 20 min 时 PLA/TPEE 共混物样品的结晶形貌,结果如图 2 和图 3 所示。

对比图 2 和图 3 可知,在 90℃ 下所形成的 PLA 晶体数量多,且尺寸细小;而在 130℃ 下所形成的 PLA 晶体数量较少,但尺寸较大。聚合物的结晶过程分为成核和生长两个主要步骤:首先是无规大分子链段的规则排列诱导晶核的形成;接着是晶体的生长,即无规大分子及链段不断迁移到晶核表面,围绕晶核不断规则排列,促使晶体不断生长发育的过程。聚合物发生结晶的温度区间是在其玻璃化转变温度和熔融温度之间。对于 PLA 来说,其玻璃化转变温度和熔融温度分别在 65℃ 和 168℃ 附近,即 PLA 可以发生等温结晶的温度区间范围是 65℃ 至 168℃ 之间。显然,当 PLA 及其共混物在 90℃ 下进行等温冷结晶时,由于靠近其玻璃化转变温度,结晶温度低,PLA 大分子链段的热运动能力受限,形成的晶体无法得到充分生长,导致此温度下形成的 PLA 晶体尺寸较为细小。而在 130℃ 下进行等温冷结晶时,由于较为靠近其熔融温度,此时大分子链段的活动能力得到显著增强,有利于大分子链段围绕晶核表面进行规则排列,晶体不断长大,最终形成的 PLA 晶体尺寸相对较大^[13-14]。根据 DSC 结果分析和对比可知,同一配比下,130℃ 下等温冷结晶 20 min 所得样品的结晶度均略大于 90℃ 下等温冷结晶 20 min 所得样品的结晶度。这也说明了高温下等温热处理更有利于晶体的生长。

2.3 PLA/TPEE 共混物的 SEM 分析

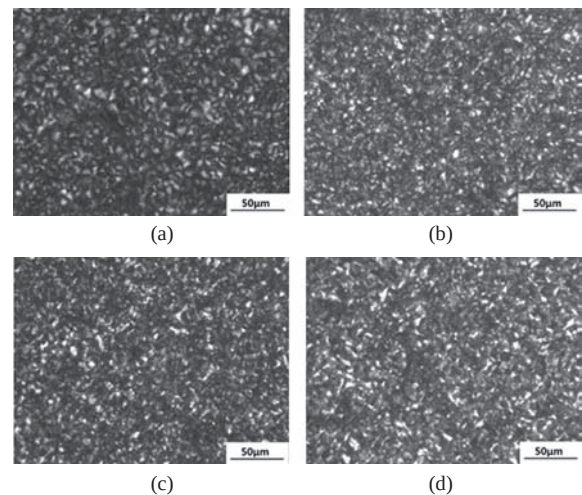
用 SEM 观察急冷及 90℃,130℃ 下等温热处理所得三组 PLA/TPEE 共混物样品冲击断面的微观形貌,结果如图 4~图 6 所示。

由图 4 可知,对于急冷样品,纯 PLA 的断面光



a—纯 PLA ; b—PLA/TPEE (90 / 10) ;
c—PLA/TPEE (80 / 20) ; d—PLA/TPEE (70 / 30)

图 2 90℃ 等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 共混物样品的 POM 照片



a—纯 PLA ; b—PLA/TPEE (90 / 10) ;
c—PLA/TPEE (80 / 20) ; d—PLA/TPEE (70 / 30)

图 3 130℃ 等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 共混物样品的 POM 照片

洁整齐,是典型的脆性断裂;随着 TPEE 的加入,材料断面的“拔丝”现象增多,表现为韧性断裂特征。

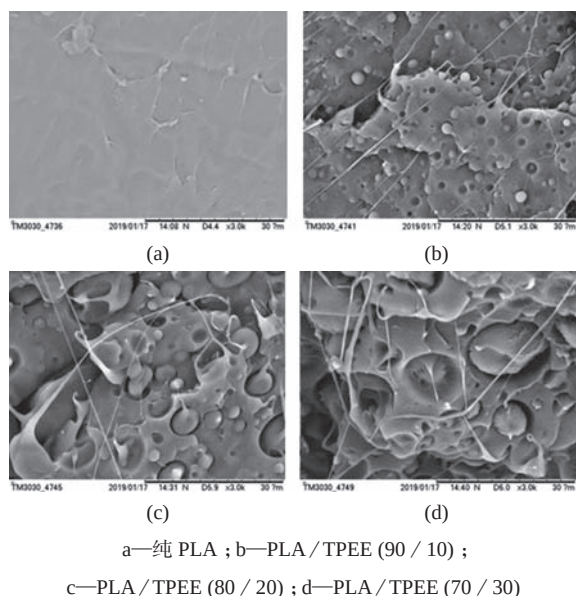


图4 PLA/TPEE 共混物样品急冷冲击断面的 SEM 照片

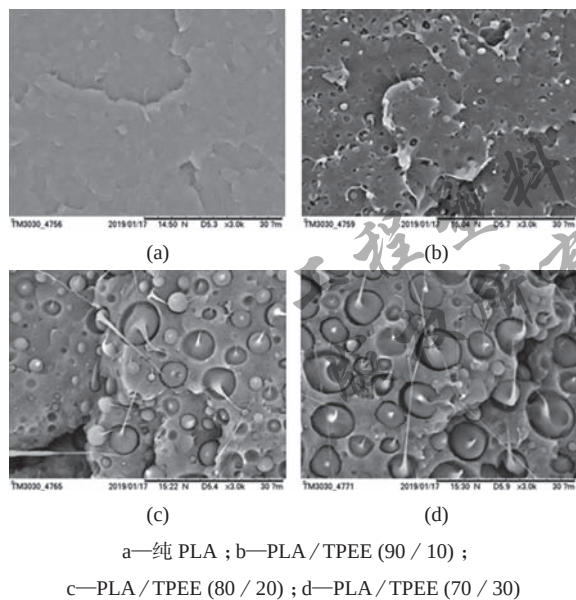


图5 90℃等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 共混物

样品冲击断面的 SEM 照片

此外,随着 TPEE 的加入,共混物中形成了典型的“海-岛”状微相结构,即 TPEE 组分以颗粒状均匀分散在 PLA 基体内。这是由于 PLA/TPEE 共混物属于半相容共混体系,在熔融共混时, TPEE 组分产生微相分离,最终以一定粒径的颗粒分散在 PLA 基体中。当 TPEE 含量为 10% 时, TPEE 颗粒平均粒径小于 2 μm , 颗粒尺寸较小。这是因为 PLA 和 TPEE 均为聚酯结构,大分子链结构相似,分子间具有一定的相互作用力,为两组分的共混提供了一定的相容性,从而保证 TPEE 分散相的较小尺寸和均匀分散。当 TPEE 含量为 20% 时, TPEE 颗粒平均

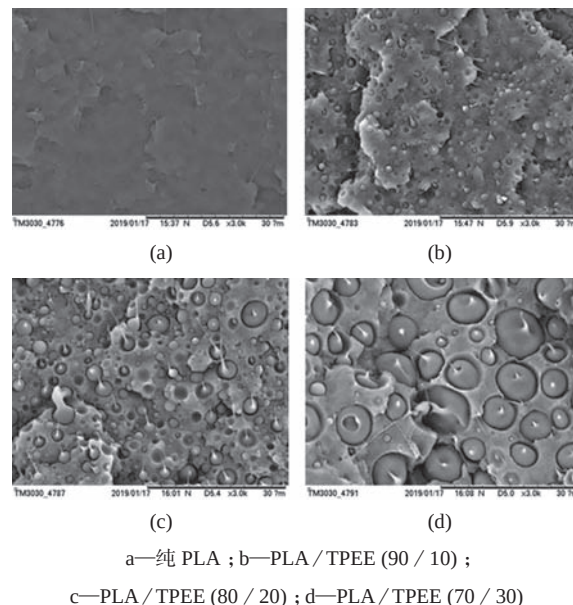


图6 130℃等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 共混物

样品冲击断面的 SEM 照片

粒径增大至 3 μm 左右。而当 TPEE 含量进一步增大至 30% 时, TPEE 分散相平均粒径猛增到 6 μm 以上。这说明当 TPEE 含量超过 20% 以后, PLA 与 TPEE 间的相容性不足以保证 TPEE 颗粒的细化, TPEE 相分离现象加重,颗粒尺寸快速增大。由图 5、图 6 可以看出,对于同配比的结晶样品,分散相尺寸未发现有增大趋势,说明在 90℃ 和 130℃ 下等温处理时,基体内的分散相没有相合并产生。

2.4 PLA/TPEE 共混物的冲击强度分析

图 7 给出了不同热处理条件和 TPEE 含量的 PLA/TPEE 共混物样品的无缺口冲击强度。

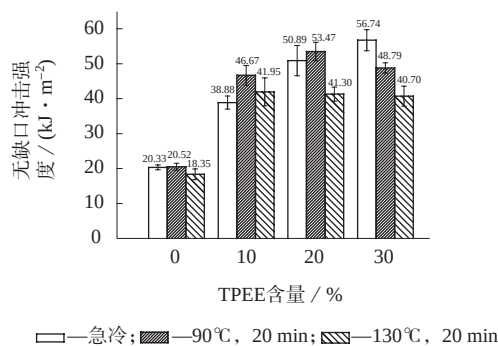


图7 不同热处理条件和 TPEE 含量的 PLA/TPEE 共混物样品的无缺口冲击强度

从图 7 可知,随着 TPEE 含量增加,急冷样品的无缺口冲击强度显著增大。当 TPEE 含量增大至 30% 时,急冷样品的无缺口冲击强度由纯 PLA 的 20.33 kJ/m^2 提升至 56.74 kJ/m^2 , 提高了 179%。当 TPEE 含量不大于 20% 时, 90℃ 热处理 20 min

样品的无缺口冲击强度相对急冷样品有一定提升^[15]。比如,当 TPEE 含量为 10% 时,90℃ 等温结晶处理 20 min 所得样品的无缺口冲击强度由急冷样品的 38.88 kJ/m² 增大至 46.67 kJ/m²; 而当 TPEE 含量为 20% 时,90℃ 等温结晶处理 20 min 所得样品的无缺口冲击强度由急冷样品的 50.89 kJ/m² 提升至 53.47 kJ/m²。由 POM 照片(图 2)可知,在 90℃ 下热处理 20 min 得到的样品中充满了高密度的细小晶体,这是由于温度较低时,利于晶核生成,但不利于晶体生长,最终导致晶体数量多,但晶体尺寸小。当外力作用于样品时,高密度的细晶有利于对外力的分散,并与 TPEE 分散相形成协同效应,共同诱导基体屈服^[16]。因此,相较于急冷无定型共混物样品,90℃ 下热处理 20 min 得到的结晶样品的冲击韧性进一步得到提高。而当 TPEE 含量增大至 30% 时,90℃ 热处理 20 min 所得样品的无缺口冲击强度反而从急冷样品的 56.74 kJ/m² 降至 48.79 kJ/m²。这可能是由于 TPEE 含量多,分散相尺寸过大,同时,PLA 基体与 TPEE 分散相之间的相容性和粘附力不理想,随着结晶度增大,PLA 基体发生体积收缩,使得 PLA/TPEE 界面发生大量脱粘现象(如图 5d 所示),导致材料的无缺口冲击强度出现下降^[17]。

相对于 90℃ 等温处理 20 min 所得样品的冲击性能,130℃ 等温热处理 20 min 所得样品的冲击韧性均出现一定幅度的降低。较高的热处理温度(130℃)不利于晶核生成,而有利于晶体生长,最终在基体中形成较大尺寸晶体的聚集体(图 3)。一方面,较大尺寸的晶体之间相互挤压程度加重,导致材料内应力增大;另一方面,晶体尺寸较大时,不利于分散外力,基体屈服形变能力减弱,最终导致结晶样品的冲击韧性降低。

2.5 PLA/TPEE 共混物的 VST 分析

聚合物材料的耐热性能(即高温下抵抗外力、保持形变的能力)可以由 VST 的大小来表征。PLA/TPEE 共混物样品的结晶度与 VST 的数据列于表 2。

从表 2 可以看出,急冷样品的 VST 都很低($\leq 71.6^\circ\text{C}$)。这是由于急冷样品中 PLA 基体的结晶度低($\leq 6.9\%$),导致其基体基本为非晶态。当环境使用温度显著低于其玻璃化转变温度时,非晶 PLA 材料处于玻璃态,内部大分子链及链段处于被冻结状态,抵抗外力形变的能力强;而当环境温度

表 2 PLA/TPEE 共混物样品的结晶度与 VST 数据

样品	热处理方式	$X_c/\%$	VST/ $^\circ\text{C}$
PLA	急冷	3.8	64.1
	90℃等温热处理 20 min	30.1	163.0
	130℃等温热处理 20 min	32.2	164.0
PLA/TPEE (90/10)	急冷	5.5	64.6
	90℃等温热处理 20 min	31.0	160.8
	130℃等温热处理 20 min	31.3	161.6
PLA/TPEE (80/20)	急冷	6.5	66.2
	90℃等温热处理 20 min	31.0	160.8
	130℃等温热处理 20 min	33.8	161.5
PLA/TPEE (70/30)	急冷	6.9	71.6
	90℃等温热处理 20 min	30.8	160.2
	130℃等温热处理 20 min	33.9	161.2

接近或者达到其玻璃化转变温度时,大分子链段开始发生热运动,材料进入高弹态,此时,在外力作用下,材料极易发生变形。故非晶态或者低结晶度的 PLA 材料,其 VST 大小由非晶态 PLA 的玻璃化转变温度(约 65℃)所决定。

由表 2 还可知,90℃ 和 130℃ 下等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 结晶样品的 VST 均在 160~162℃ 之间,较急冷样品的 VST 有了显著提升。比如,当 TPEE 含量为 20% 时,90℃ 和 130℃ 等温结晶处理 20 min 所得样品的 VST 分别由急冷样品的 66.2℃ 提升至 160.8℃ 和 161.5℃。这是因为 PLA 及其共混物经过结晶热处理后,其内部的非晶部分不断向晶体转化,晶区快速生长,最终在基体内形成晶体的物理交联结构,刚性区域比例显著增加。即使当环境温度达到或超过其玻璃化转变温度时,由于大分子链及链段均被交联的结晶结构所冻结,PLA 材料在宏观上仍然表现为坚硬的固体,导致在外力作用下,其仍然具有很强的抵御变形的能力。而当温度继续升高到接近或者达到结晶 PLA 的熔融温度时,PLA 晶体被熔融,交联结晶结构消失,材料进入黏流态或高弹态,此时 PLA 材料在外力作用下极易发生形变。故结晶 PLA 材料的耐热性能和 VST 主要由结晶 PLA 的熔融温度所决定(约 168℃)^[18]。显然,经过等温冷却结晶热处理后,PLA 及其共混物的耐热性能随着结晶度的增大而得到显著增强。

3 结论

(1) PLA/TPEE 共混物样品经等温热处理后,样品结晶度相较于急冷样品的 5% 左右提高至 30% 以上。POM 观察显示,PLA 基体在 90℃ 下形成的是细小晶体;而在 130℃ 下形成的晶体尺寸较大。

(2) TPEE 与 PLA 共混,使 PLA/TPEE 共混物样品的无缺口冲击性能得到改善。对比急冷、90℃和 130℃下热处理 20 min 所得三种样品的冲击性能,90℃结晶样品的无缺口冲击强度高于 130℃结晶样品,且 TPEE 含量不大于 20% 时,90℃结晶样品的无缺口冲击性能优于急冷样品。这是由于较低热处理温度下,容易在基体中形成高密度的细晶,有利于对外力的分散,并与 TPEE 分散相形成协同效应,共同诱导基体屈服。而在 130℃的较高温度下,基体容易形成较大尺寸的晶体聚集体,材料内应力增大,基体屈服形变能力减弱,导致冲击韧性降低。

(3) 90℃和 130℃下等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE 结晶样品的 VST 均在 160~162℃之间,较急冷样品的 VST 有显著提升。

(4) 采用 TPEE 对 PLA 基体增韧时,要考虑最佳的加入量;用热处理提高共混物结晶度的同时提高其耐热性,也要注意热处理温度选择的重要性。综合各项性能比较发现,90℃等温热处理 20 min 所得 PLA/TPEE (80/20) 共混物样品的冲击性能和耐热性能最优,其无缺口冲击强度和 VST 分别达到 53.47 kJ/m² 和 160.8℃。

参考文献

- [1] Jiang Rui, Yao Shun, Chen Yichong, et al., Effect of chain topological structure on the crystallization, rheological behavior and foamability of TPEE using supercritical CO₂ as a blowing agent[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 147:48–58.
- [2] Lu Xueli, Lyu Qiaoqiang, Huang Xiulong, et al. Isothermal melt crystallization and performance evaluation of polylactide / thermoplastic polyester blends with multi-functional epoxy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(23):doi:10.1002/app.46343.
- [3] Han Zhizhong, Zhang Youcheng, Yang Weimin, et al. Advances in Microcellular foam processing of PLA[J]. Key Engineering Materials, 2016, 717:68–72.
- [4] Yang Yong, Zhang Lisheng, Xiong Zhu, et al. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA[J]. Science China Chemistry, 2016, 59(11):1355–1368.
- [5] 朱大勇,徐俊鹏,曹礼彬,等. PLA 热稳定性和降解性能研究及其应用[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1):119–122.
Zhu Dayong, Xu Junpeng, Cao Libin, et al. Thermal stability and the degradation performance of poly (lactic acid) and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):119–122.
- [6] Liu Zhenwei, Luo Yuanlin, Bai Hongwei, et al. Remarkably enhanced impact toughness and heat resistance of poly(L-lactide) / thermoplastic polyurethane blends by constructing stereocomplex crystallites in the matrix[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1):111–120.
- [7] Zhou Yinghui, Lei Liang, Yang Bo, et al. Preparation of PLA-based nanocomposites modified by nano-attapulgite with good toughness-strength balance[J]. Polymer Testing, 2017, 60:78–83.
- [8] 阳范文,林永亮,田秀梅,等. PLA/PCL 共混物的制备及其在医用材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2):1–5.
Yang Fanwen, Lin Yongliang, Tian Xiumei, et al. Preparation of PLA/PCL blend and its application on medical materials[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):1–5.
- [9] Nagarajan V, Zhang Kunyu, Misra M, et al. Overcoming the fundamental challenges in improving the impact strength and crystallinity of PLA biocomposites:Influence of nucleating agent and mold temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(21):11203–11214.
- [10] 陈烜,石慧,陈文凯,等. 癸二酸二苯甲酰肼对 PLA 等温结晶行为及拉伸性影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(7):101–106.
Chen Xuan, Shi Hui, Chen Wenkai, et al. Influence of SBH on isothermal crystallization behavior and tensile performance of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):101–106.
- [11] Lai Sun-Mou, Wu Wan-Ling, Wang Yu-Jhen. Annealing effect on the shape memory properties of polylactic acid (PLA) / thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends[J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(5):99–111.
- [12] 王思思,庞素娟,徐鼎,等. 聚乳酸/聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯共混物等温结晶行为及等温热处理对力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):38–44.
Wang Sisi, Pang Sujuan, Xu Nai, et al. Isothermal crystallization behavior of PLA / PBAT blend and effects of isothermal heating treatment on mechanical performance of PLA / PBAT blend[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8):38–44.
- [13] Nassar S F, Guinault A, Delpouve N, et al. Multi-scale analysis of the impact of polylactide morphology on gas barrier properties[J]. Polymer, 2017, 108:163–172.
- [14] Zhang Jianming, Tashiro K, Tsuji H, et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC[J]. Macromolecules, 2008, 41(4):1352–1357.
- [15] Liu Guoming, Zhang Xiuqin, Wang Dujin. Tailoring crystallization:towards high-performance poly(lactic acid)[J]. Advanced Materials, 2014, 26(40):6905–6911.
- [16] Suksut B, Deepasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of poly(lactic acid) and its blend with natural rubber[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(1):288–296.
- [17] Wang Sisi, Pang Sujuan, Pan Lisha, et al. Compatibilization of poly(lactic acid)/ethylene-propylene-diene rubber blends by using organic montmorillonite as a compatibilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(46):doi:10.1002/app.44192.
- [18] Nagarajan V, Mohanty A K, Misra M. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications:Focus on toughness and heat resistance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(6):2899–2916.