

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.021

拉伸速率对 PLA/PUR-T 材料拉伸行为与形态的影响<sup>\*</sup>

贾仕奎,王忠,张显勇

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

**摘要:**以聚乳酸(PLA)和热塑性聚氨酯(PUR-T)为基体,通过双螺杆挤出机进行熔融混合制备了一系列 PLA/PUR-T(质量比分别为 90/10, 50/50, 10/90)共混物,将共混物通过立式注塑机制备标准拉伸试样;再利用万能试验机制备了 PLA/PUR-T 材料的拉伸样条并对其进行了不同拉伸速率下的拉伸测试,选取不同拉伸状态下的试样分别进行扫描电子显微镜观察。结果表明,当 PLA 为基体相, PUR-T 为分散相时, PLA/PUR-T 材料的最大塑性应力较高,在较低的拉伸速率下,其材料的屈服平台区和断裂应力较大,断面形貌呈现液滴态-粗纤态-细纤态的演变,随着拉伸速率的升高,其材料的屈服平台区消失,断面形貌呈现粗纤态-细纤态的演变;当 PUR-T 为基体相, PLA 为分散相时, PLA/PUR-T 材料的最大塑性应力较低,其材料表现出强烈的拉伸强化和极大的拉伸应变行为,断面形貌呈现连续的粗长纤态-细长纤态的演变。

**关键词:**聚乳酸;热塑性聚氨酯;拉伸速率;拉伸行为;形态

**中图分类号:**TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)02-0094-05

## Influences of Drawing Rate on Mechanical Behavior and Morphology of PLA/PUR-T Composites

Jia Shikui, Wang Zhong, Zhang Xianrong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000, China)

**Abstract:** Polylactic acid (PLA) and thermoplastic polyurethane (PUR-T) as the matrix phase, a series of PLA/PUR-T (mass ratio was 90/10, 50/50, 10/90) composites were prepared by melt compounding with twin-screw extruder, and then, the blends were processed into standard spline by using injection molding machine. Universal testing machine and scanning electron microscope was used to test the mechanical behavior and morphology of PLA/PUR-T composites, respectively. The results show that PLA as a matrix phase, PUR-T as a dispersed phase, the yield point elongation and breaking stress of PLA/PUR-T samples are great at low drawing rate, and fractured surface morphology changes from droplets, thick fibers to thin fibers. With drawing rate increase, the yield point elongation of PLA/PUR-T samples vanish, and fractured surface morphology changes from thick fibers to thin fibers. PUR-T as a matrix phase, PLA as a dispersed phase, the plastics stress of PLA/PUR-T samples are low, showing intense tension stiffening and tensile strain behaviors. Fractured surface morphology changes from thick fibers to thin fibers.

**Keywords:** polylactic acid; thermoplastic polyurethane; drawing rate; tensile behavior; morphology

聚乳酸(PLA)具有可完全被生物降解成水和二氧化碳,同时 PLA 合成可以不依赖传统的石油资源,还可降低全球温室效应的优势<sup>[1-7]</sup>。随着最近 PLA 聚合技术的不断突破,高分子量的 PLA 相继出现,使得工业化生产成本大幅降低,相应的应用研究越来越多,其应用领域不断被拓展,同时 PLA 具有堆肥性,因此被看成是解决社会固体废弃物处理的一种理想材料;另外, PLA 也是一种环境友好型的低毒的热塑性塑料,在食品包装以及其他消费品领域具有极好的应用前景。虽然全生物降解的 PLA 具有优异的可生物降解性和良好的生物相容性,优良的力学性能和加工性能,但其制品表现出高脆性,韧性欠佳。

热塑性聚氨酯(PUR-T)通常是由异氰酸酯、多元醇及扩链剂合成的一种具有柔性链段和硬性链段交替的高分子材料,因此结晶度极低,其中柔性链段使得 PUR-T 具有优良韧性,硬段相产生物理交联点作用保证了其较好的力学强度和生物相容性<sup>[8-9]</sup>。因此通过 PUR-T 来改善 PLA 脆性材料的增韧将大有可为,同时制备的材料具有较好的综合力学性能,并兼具极好的生物相容性。已有研究<sup>[9-12]</sup>发现随着 PUR-T 含量的增加, PLA/PUR-T 合金的拉伸强度

<sup>\*</sup> 陕西省教育厅 2015 年重点科学研究计划项目(15JS017),中国博士后科学基金项目(2016M600787)

联系人:贾仕奎,博士,讲师,主要从事聚合物基复合材料先进制备、微观结构及性能研究

收稿日期:2016-12-07

及其弹性模量下降,但断裂伸长率和冲击强度显著提高,说明 PUR-T 弹性体对 PLA 有着强烈的增韧作用,使 PLA 从脆性断裂转变为韧性断裂。

为揭示 PLA/PUR-T 材料在不同拉伸速率作用下的力学断裂行为,以及测试 PLA 脆性分散相或 PUR-T 韧性分散相在断裂过程中形态演化过程,笔者分别选用不同组分比 (90/10, 50/50 和 10/90) 的 PLA/PUR-T 材料,在不同拉伸速率 (10, 50, 100 mm/min) 下进行拉伸性能测试,并对不同拉伸状态下的被测样条进行冷冻,脆断后观察断面形态。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 熔点 170℃, 熔体质量流动速率为 7.8 g/(10 min), 美国 Natureworks 公司;

PUR-T: WHT1195, 熔点 180℃, 熔体质量流动速率为 5.6 g/(10 min), 山东烟台万华有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 直径 20 mm, 长径比 40, 南京海思挤出设备有限公司;

立式注塑机: KA108 型, 苏州铭飞机械有限公司;

高速混合机: SHR 型, 江苏张家港市亿达塑料机械厂;

热恒温鼓风干燥箱: DHG-925A 型, 上海一恒科技有限公司;

万能试验机: LDS 型, 最大拉力 20 kN, 长春市智能设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): NOVA NANOSEM 430 型, 荷兰 FEI 公司。

### 1.3 试样制备

首先将 PLA 和 PUR-T 粒料在鼓风干燥箱中于 60℃ 条件下干燥 6 h; 再按照 PLA/PUR-T 组分比 90/10, 50/50 和 10/90 进行称量, 并在高混机中将 PLA 与 PUR-T 混合均匀; 将混合均匀的 PLA/PUR-T 粒料通过双螺杆挤出机进行熔融共混制备一系列的 PLA/PUR-T 共混物, 其中螺杆的各段温度分别为 170, 175, 180, 185, 190℃, 螺杆转速为 120 r/min; 再将共混物粒料在真空烘箱于 60℃ 条件下干燥 6 h, 利用立式注塑机进行标准的力学样条制备, 制备的样条在室温下放置 24 h 消除部分内应力, 供拉伸性能测试。

### 1.4 性能测试

利用万能实验机对 PLA/PUR-T 材料样条进

行拉伸性能测试, 测试标准: GB/T 1447-2005, 试样尺寸为 130 mm × 10 mm × 4 mm, 拉伸速率分别采用 10, 50, 100 mm/min。

SEM 观察: 选取不同拉伸状态下的 PLA/PUR-T 材料的被测样条, 快速放置于液氮中冷却, 进行低温脆断, 利用 SEM 进行形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PLA/PUR-T (90/10) 材料拉伸行为及形态

图 1 为 PLA/PUR-T (90/10) 材料在不同拉伸速率 (10, 50, 100 mm/min) 下的应力-应变曲线。

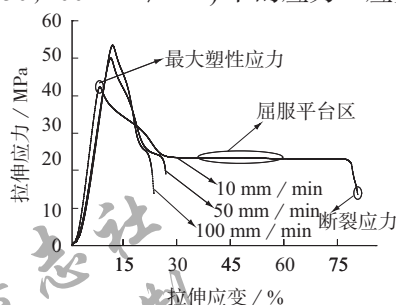


图1 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T (90/10) 材料的应力-应变曲线

从图 1 可以发现, 在 10 mm/min 的拉伸速率下, PLA/PUR-T 材料的最大塑性应力达到 41.3 MPa, 随后进行屈服平台区, 应力下降, 应变增加, 直到应变达到 79.9% 左右时断裂, 其断裂应力为 13.6 MPa 左右。当拉伸速率为 50 mm/min 时, 材料的最大塑性应力达到 49.1 MPa, 随后应力急剧下降, 应变出现轻微的增加, 未出现明显的屈服平台区, 应变达到 26.2% 后出现断裂, 其断裂应力为 19.2 MPa; 进一步增加拉伸速率, 在 100 mm/min 的速率下材料的最大塑性应力为 53.8 MPa, 断裂应变达到 22.9% 时断裂应力为 13.9 MPa, 也未出现明显的屈服平台区。这说明当脆性的 PLA 为基体, PUR-T 为分散相时, 在低的拉伸速率下表现出一定的剪切带滑移增韧区, 其屈服平台区较明显; 在较高的拉伸速率下, PLA 分子链无法充分地产生剪切滑移, 表现出脆性断裂。

为了清晰地观察到不同拉伸状态下的 PLA/PUR-T 材料的分散相形态, 截取不同拉伸状态下试样进行快速冷冻, 再进行断面测试。图 2 为未拉伸以及不同拉伸速率下的 PLA/PUR-T (90/10) 材料的 SEM 照片。图 2a 呈现了未拉伸的 PLA/PUR-T 材料的 SEM 照片, PUR-T 以 0.2~0.5 μm 的小颗粒分布在 PLA 基体中; 图 2b~图 2d 分别为 10 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片, 可以发现: 在最

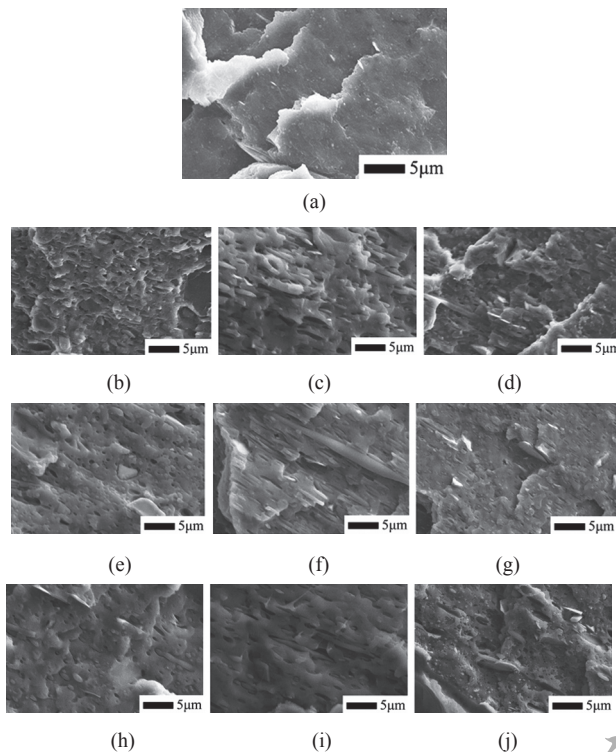


图2 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T(90/10) 材料 SEM 照片  
a—未拉伸; b, c, d—拉伸速率为 10 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; e, f, g—拉伸速率为 50 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; h, i, j—拉伸速率为 100 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处

图2 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T(90/10) 材料 SEM 照片

大塑性应力处,试样中 PUR-T 小颗粒被强烈拉伸成了小液滴,在屈服平台区小液滴进一步形成为短而粗的纤维状,在断裂应力处出现了细纤,这说明在低的拉伸速率下, PUR-T 分散相粒子有较长的时间变形,从而出现了屈服平台区,表现出一定的增韧行为。图 2e~图 2g 分别为 50 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片,可以发现:在最大塑性应力处呈现尺寸较大液滴,在屈服平台区液滴迅速演化为长而细纤维,在断裂应力处出现了大量的细纤,这说明在较高的拉伸速率下, PUR-T 分散相粒子无法快速变形,从大液滴快速变形为细长纤维进而断裂为大量的短细纤维,这导致了在拉伸曲线未产生屈服平台区,整个表现出脆性断裂。图 2h~图 2j 分别为 100 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片,可以发现:在最大塑性应力处呈现尺寸较大液滴,在屈服平台区出现少量的短而细纤维,在断裂应力处出现了大量空洞和少量的细纤,这说明在高的拉伸速率下, PUR-T 分散相粒子从大液滴快速变形为短而细的纤维进而出现

断裂,这种快速拉伸作用使得 PUR-T 增韧作用消失,其 PLA 的高强度得以体现,从而导致材料的最大塑性应力高而应变极小。

## 2.2 PLA/PUR-T(50/50) 材料拉伸行为及形态

图 3 为不同拉伸速率 (10, 50, 100 mm/min) 下 PLA/PUR-T (50/50) 材料的应力-应变曲线。

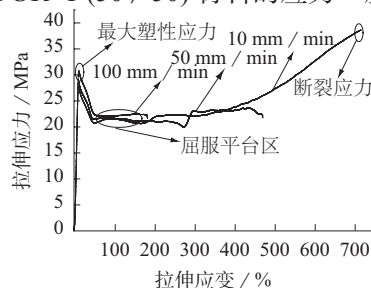
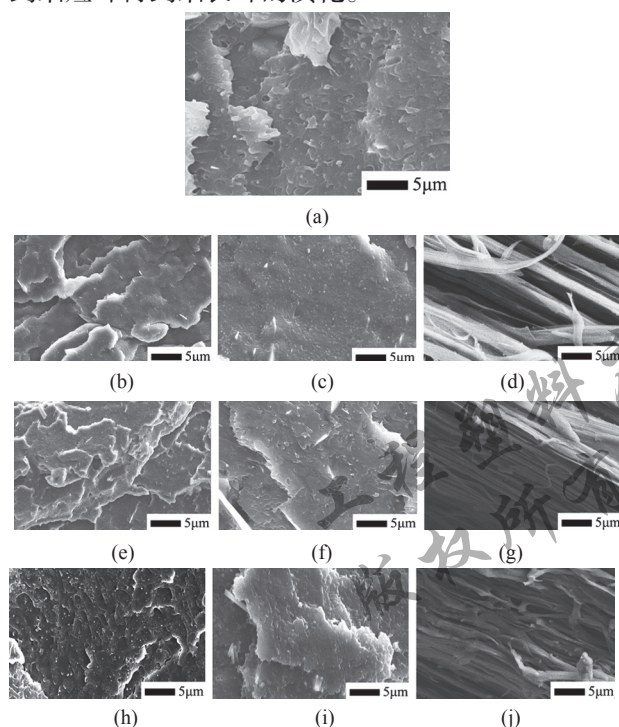


图3 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T (50/50) 材料的应力-应变曲线

从图 3 可以发现,随着 PUR-T 含量的增加,无论是在 10 mm/min 的拉伸速率下,还是在较高的 50 mm/min 和 100 mm/min 的拉伸速率下, PLA/PUR-T 材料都出现了明显的屈服平台区,表现出较大的韧性行为。在 10 mm/min 的拉伸速率下,材料的最大塑性应力为 27.2 MPa,当屈服应变达到 717.3% 出现了断裂,断裂应力为 38.6 MPa;在 50 mm/min 拉伸速率下,材料的最大塑性应力达到 29.1 MPa,屈服应变达到 472.0% 后出现断裂,其断裂应力为 21.8 MPa;进一步增加拉伸速率,在 100 mm/min 的速率下材料的最大塑性应力为 31.4 MPa,屈服应变达到 183.7% 时断裂应力为 21.7 MPa。这说明当脆性的 PLA 与韧性的 PUR-T 各占一半时,在低的拉伸速率下表现出显著的剪切带滑移和拉伸强化现象,即使在较高的拉伸速率下, PLA/PUR-T 材料仍表现出较好的韧性变形区。

图 4 为未拉伸或不同拉伸速率下的 PLA/PUR-T (50/50) 材料的 SEM 照片。图 4a 是未拉伸的 PLA/PUR-T 材料的 SEM 照片,其呈现了明显的双连续相形态;图 4b~图 4d 分别为 10 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片,可以发现:在最大塑性应力处试样中双连续相被强烈拉伸成了致密小液滴,进一步拉伸进入屈服平台区,小液滴不断合并为较大的液滴,在缓慢的拉伸作用下逐步出现了细长纤维,这说明在低的拉伸速率下,双连续相被挤压变形而演化为小液滴,进一步拉伸后小液滴破裂而演化为细长纤维而表现为拉伸强化现象。图 4e~图 4g 分别为 50 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应

力、屈服平台和断裂应力处的 SEM, 可以发现: 在最大塑性应力处呈现尺寸较大液滴, 在屈服平台区液滴迅速演化为细而短的纤维, 在断裂应力处出现了明显的长纤, 这说明在较高的拉伸速率下, 双连续相快速演化为液滴状, 再被快速拉伸为粗短纤维, 最后演变为拉伸细长纤维, 整个表现出韧性断裂。图 4h ~ 图 4j 分别为 100 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑性应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片, 其整个演化过程与 50 mm/min 相似, 从双连续相到细短纤再到细长纤的演化。



a—未拉伸; b, c, d—拉伸速率为 10 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; e, f, g—拉伸速率为 50 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; h, i, j—拉伸速率为 100 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处

图 4 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T(50/50) 材料 SEM 照片

### 2.3 PLA/PUR-T (10/90) 材料拉伸行为及形态

图 5 为不同拉伸速率 (10, 50, 100 mm/min) 下 PLA/PUR-T (10/90) 材料的应力-应变曲线。

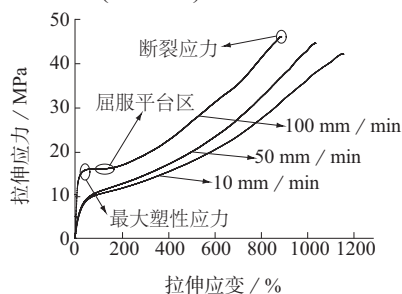
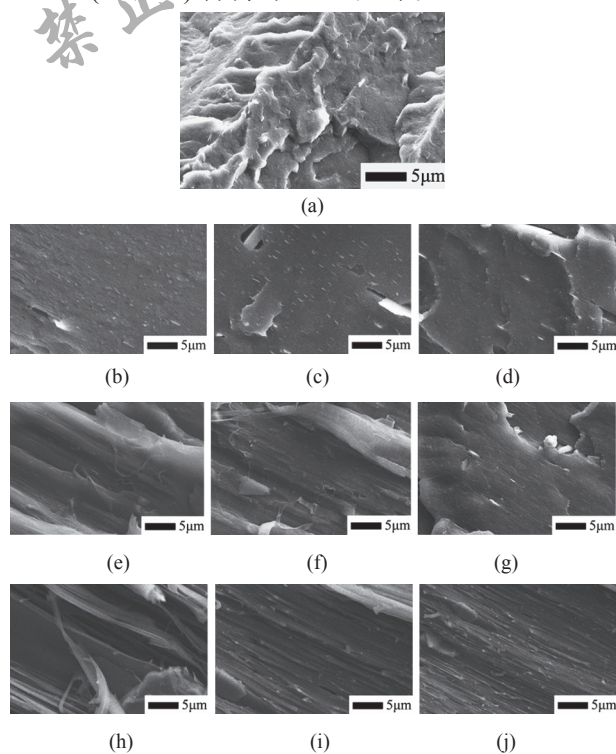


图 5 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T (10/90) 材料的应力-应变曲线

从图 5 可以发现, 当韧性的 PUR-T 为基体, 脆性的 PLA 为分散相时, 无论在 10 mm/min 的拉伸速率下, 还是在较高的 50 mm/min 和 100 mm/min 拉伸速率下 PLA/PUR-T 材料均表现出强烈的拉伸强化和极高的拉伸应变。但是最大塑性应力小, 这是由于 PUR-T 有着极好的韧性。在 10 mm/min 和 50 mm/min 拉伸速率下, PLA/PUR-T 材料的最大塑性应力均为 10.3 MPa 左右, 随着拉伸应变的增加拉伸应力也不断增加, 未表现出明显的屈服平台区, 当拉伸应变达到 1000% 左右, 材料出现断裂, 其断裂应力在 42.5 MPa 左右。在 100 mm/min 的拉伸速率下, 材料的最大塑性应力为 15.8 MPa 左右, 当拉伸应变达到 890% 左右时出现断裂, 断裂应力为 46.3 MPa 左右。这说明当韧性的 PUR-T 为基体, PLA 为分散相时, 无论在低的或高的拉伸速率下 PUR-T 都可以伴随拉伸应力而表现出极大拉伸形变和拉伸强化。

图 6 为未拉伸或不同拉伸速率下的 PLA/PUR-T(10/90) 材料的 SEM 照片。



a—未拉伸; b, c, d—拉伸速率为 10 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; e, f, g—拉伸速率为 50 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处; h, i, j—拉伸速率为 100 mm/min 时的最大塑性应力、屈服平台、断裂应力处

图 6 不同拉伸速率下 PLA/PUR-T(10/90) 材料 SEM 照片

图 6a 呈现了未拉伸的 PLA/PUR-T 材料的

SEM 照片, PLA 以细小的颗粒分布在 PUR-T 基体中; 图 6b~图 6d 分别为 10 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑形应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片, 可以发现: 在最大塑性应力处试样中 PLA 小颗粒出现合并, 同时被强烈拉伸成了小液滴, 在屈服平台区小液滴进一步形变成为细小的液滴状直至断裂, 这说明在低的拉伸速率下, PLA 分散相粒子有着合并的现象发生, 在拉伸过程中起到了 PUR-T 基体从较紧密形态演化为致密的形态, 表现极好的韧性和拉伸强化行为。图 6e~图 6g 分别为 50 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑形应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片, 可以发现从最大塑性应力处到最终的拉伸断裂, 材料呈现出连续的粗长纤维到连续的细长纤维, 这说明在较高的拉伸速率下, PUR-T 基体可以迅速形变, PUR-T 的软段相和物理交联点被完全拉伸后从而出现拉伸断裂, 其断裂强度远远高于最大塑性应力。图 6h~图 6i 分别为 100 mm/min 拉伸速率下材料的最大塑形应力、屈服平台和断裂应力处的 SEM 照片, 可以发现: 在整个拉伸形变过程中, 断面形貌的演化过程与 50 mm/min 相似, 从连续的粗长纤维演化为连续的细长纤维, 表现出了极好的拉伸强化和拉伸应变行为。

### 3 结论

(1) 当 PLA/PUR-T 为 90/10 时, 在较低的拉伸速率下, 其材料表现出一定的屈服行为, 相应的形态出现小液滴-粗短纤维-细短纤维的演化; 在高的拉伸速率下其材料的屈服行为消失, 相应地形态出现大液滴-细短纤维的演化。

(2) 当 PLA/PUR-T 为 50/50 时, 无论是在较低或较高的拉伸速率下, 其材料均表现出明显的屈服行为, 相应的形态出现双连续相-粗细纤维-细长纤维的演化。

(3) 当 PLA/PUR-T 为 10/90 时, 无论是在较低或较高的拉伸速率下, 其材料表现出极大拉伸应变和拉伸强化行为, 相应的形态出现连续的粗长纤维-细短纤维的演化。

### 参考文献

- [1] Nyambo C, Mohanty A K, Misra M. Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA / wheat straw-based green blends[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296:710-721.
- [2] 钱伯章, 朱建芳. 生物可降解塑料发展现状与前景[J]. *现代化工*, 2008, 28(11):82-87.
- [3] 谢凯, 陈一民, 盘毅, 等. 聚酯型生物降解性高分子材料的现状及展望[J]. *材料导报*, 1998, 12(2):39-43.
- [4] 贾仕奎. 聚乳酸复合体系在体积拉伸流场中相态演化与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [5] Jia Shikui. Study on morphology development and mechanism of polylactic acid (PLA)-based multiphase system via elongational flow[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [6] Rashmi B J, Rusu D, Prashantha K, et al. Development of water-blown bio-based thermoplastic polyurethane foams using bio-derived chain extender[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(1):292-303.
- [7] Xu Yongxiang, Xu Jun, Liu Dehua, et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(3):1 881-1 889.
- [8] Dae K S, Yong K S. Synthesis and characterization of biodegradable poly(1,4-butanediol succinate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 56:1 381-1 395.
- [9] 詹中贤, 郝军令. 热塑性聚氨酯弹性体力学性能和结晶性能研究[J]. *弹性体*, 2007, 17(4):31-35.
- [10] Zhan Zhongxian, He Junling. Study on mechanical and crystal line performance of thermo plastic polyurethane elastomer[J]. *China Elastomers*, 2007, 17(4):31-35.
- [11] 王哲, 贾仕奎, 于亮亮, 等. 纳米碳酸钙 / TPU 协同增韧 PLA 的形态及结晶性能研究[J]. *塑料工业*, 2016, 39(3):51-54.
- [12] Wang Zhe, Jia Shikui, Yu Liangliang, et al. Synergy effect of NPCC / TPU on the morphology and crystallization properties of PLA[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 39(3):51-54.
- [13] 李来丙, 龚必珍. TPU / ATH / 云母复合材料的制备及阻燃性能研究[J]. *中国塑料*, 2014, 28(7):27-30.
- [14] Li Laibing, Gong Bizhen. Preparation and flame retardancy of polyurethane thermoplastic elastomers with mica and aluminum trihydrate[J]. *China Plastics*, 2014, 28(7):27-30.
- [15] 张艳娜, 秦柳, 张聪, 等. 基于超临界 CO<sub>2</sub> 间歇法制备超轻 TPU 颗粒的研究[J]. *中国塑料*, 2016, 30(1):56-60.
- [16] Zhang Yanna, Qin Liu, Zhang Cong, et al. Thermoplastic polyurethane elastomer; supercritical fluid; micro foam; foaming temperature; saturation pressure; density[J]. *China Plastics*, 2016, 30(1):56-60.
- [17] Jia Shikui, Qu Jinping, Wu Chengran, et al. Novel dynamic elongational flow procedure for reinforcing strong, tough, thermally stable polypropylene / thermoplastic polyurethane blends[J]. *Langmuir*, 2013, 29(44):13 509-13 517.