

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能

黎永轩 朱韵来 彭博 焦贵宾 王庆国

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

LI Yongxuan, ZHU Yunlai, PENG Bo, JIAO Guibin, WANG Qingguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性剂对纳米片状羟基磷灰石/聚乳酸复合材料性能的影响

Effect of modifier on properties of nano-platelet hydroxyapatite/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 749–760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201028.001>

DOPO衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2848–2861 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201028.001>

碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性

Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1402–1406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.002>

甘蔗渣的改性方法对甘蔗渣/聚乳酸复合材料结构与性能的影响

Effect of modifying methods of bagasse on structure and properties of bagasse/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2369–2378 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.008>

驻极体-增塑剂复合改性聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能

Preparation and characterization of poly(lactic acid) meltblown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers

复合材料学报. 2019, 36(3): 563–571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180621.001>

多级拉伸挤出对纳米有机蒙脱土/高密度聚乙烯复合材料形态结构及性能的影响

Effect of multistage stretching extrusion on morphology and property of organic nano montmorillonite/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1822–1831 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171114.006>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能



分享本文

黎永轩¹, 朱韵来¹, 彭博¹, 焦贵宾¹, 王庆国^{*1,2}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 青岛 266042; 2. 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要: 以不同粒径的羧基封端生物降解聚酯弹性体粒子 (CBEP) 改性聚乳酸 (PLA) 制备了 CBEP/PLA 复合材料, 对复合材料的力学、结晶与降解等性能进行了测试, 并研究了 CBEP 对 PLA 性能的影响及作用机理。结果表明, CBEP 可显著提高 PLA 的韧性, 复合材料样条在拉伸时出现了颈缩现象, 尤其是添加了 7.5% (与 PLA 的质量比) 粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料的断裂伸长率由纯 PLA 的 4.6% 提高至 155%, 而复合材料的缺口冲击强度最高达到了纯 PLA 的 2 倍。同时 CBEP 可提高 PLA 的结晶性能, 其中添加 7.5% 粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料的等温结晶半结晶时间较纯 PLA 缩短了 21.4%。而降解实验结果表明, 添加了 10% 粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料在脂肪酶环境下与土壤掩埋环境下的降解质量损失率分别由纯 PLA 的 0.34% 与 0.25%, 提高至 2.52% 与 1.20%。CBEP/PLA 复合材料在生物医药与环保材料等领域具有广阔的发展与应用前景。

关键词: 聚乳酸; 聚酯弹性体粒子; 复合材料; 韧性; 结晶; 生物降解

中图分类号: TB324; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)08-2527-11

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

LI Yongxuan¹, ZHU Yunlai¹, PENG Bo¹, JIAO Guibin¹, WANG Qingguo^{*1,2}

(1. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao 266042, China)

Abstract: The carboxyl-terminated biodegradable polyester elastomer particles (CBEP)/poly (lactic acid) (PLA) composites were prepared by different particle sizes of CBEP blended with PLA. The mechanical, crystallization and degradation properties of the composites were tested, and the effect and mechanism of CBEP on the properties of PLA were studied. The results show that CBEP can significantly improve the toughness of PLA, and the composite specimens appear necking during stretching, especially the elongation at break of the composites with 7.5% (mass ratio to PLA) CBEP-a (particle size of 200 nm) increases from 4.6% of neat PLA to 155%. And the notched impact strength of CBEP/PLA composites is up to 2 times of neat PLA. CBEP can also improve the crystallization properties of PLA, in which the isothermal crystallization half-crystallization time of the composites with 7.5% CBEP-a (particle size of 200 nm) is shortened by 21.4% compared with the neat PLA. The results of the degradation experiments show that the mass loss of the composites with 10% CBEP-a (particle size of 200 nm) in lipase and soil environment is increased from 0.34% and 0.25% of neat PLA to 2.52% and 1.20%, respectively. The CBEP/PLA composites have broad development and application in the fields of biomedicine and environmentally friendly materials.

Keywords: polylactic acid; polyester elastomer particles; composites; toughness; crystallization; biodegradation

收稿日期: 2020-08-31; 录用日期: 2020-11-08; 网络首发时间: 2020-11-16 15:18:45

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51773104; 51373085); 山东省重点研发项目 (2017GGX20138)

通信作者: 王庆国, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生态环境高分子材料的合成及性能优化 E-mail: qwang@qust.edu.cn

引用格式: 黎永轩, 朱韵来, 彭博, 等. 生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2527-2537.

LI Yongxuan, ZHU Yunlai, PENG Bo, et al. Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2527-2537(in Chinese).

塑料制品因其自身优异的性能与较低的成本自诞生之时起就被广泛应用，然而塑料制品的大量使用也引起了严重的负面效应。2020 年初我国出台了《关于进一步加强塑料污染治理的意见》，意见要求逐步禁止一次性塑料制品的生产、销售与使用，同时美国与欧盟等地区近些年也在逐步禁止一次性塑料制品的使用^[1-2]。因此，开发非石油基或可降解塑料成为一个重要的研究方向，而聚乳酸 (Poly(lactic acid), PLA) 被认为是最有发展前景的材料之一^[3]。

PLA 是一种可来源于生物质资源又可生物降解的环保塑料，其原料乳酸可通过生物质发酵获得，不依赖化石资源。同时 PLA 在土壤或堆肥等环境下可完全降解为 H₂O、CO₂ 与腐殖质等，不会污染环境，是理想的绿色塑料^[4-7]。因其良好的力学强度、生物相容性与可降解等优点，PLA 于食品包装、生物医学与汽车电子等领域受到了广泛地研究与应用^[8-11]。然而，PLA 的分子链呈刚性且缠结度低等原因使其具有较高的脆性，同时结晶速率慢与自然环境下降解速度低等问题严重阻碍了其进一步地应用^[12-15]。因而，如何在不损失 PLA 自身优异性能的基础上对 PLA 进行改性已成为目前的研究热点。

常用的改性方法主要有物理改性与化学改性。化学改性通常是使用聚乙二醇、聚己内酯等与乳酸共聚，其可显著改善 PLA 的韧性与降解性能，但存在成本高、工艺复杂等缺点^[16-18]。而物理改性则具有快速、便捷的优势，因而成为工业生产中常用的改性方式。PLA 的物理改性通常是使用弹性体^[19-20]、增塑剂^[21-22]或无机填料^[23-24]等与 PLA 共混，但传统共混改性很难同时改善 PLA 的韧性与降解性能。综上所述，传统的改性方法大多只能对 PLA 的单一性能进行改善，很少可以同时提高 PLA 的多种性能，且大多数改性方法会损失 PLA 自身其他的优异性能。因此，寻求一种在不损失 PLA 自身优异性能的前提下，又可同时提

高 PLA 多种性能的改性方法成为目前研究的重点。

WANG 等^[25]使用脂肪族不饱和单体，通过缩聚、乳化、辐射交联与喷雾干燥等方法制备出了具有高弹性与大比表面积的生物降解聚酯弹性体粒子 (Biodegradable polyester elastomer particles, BEP)。在此基础上，本文选用三种粒径不同的羧基封端生物降解聚酯弹性体粒子 (Carboxyl-terminated BEP, CBEP) 与 PLA 熔融共混，制备了 CBEP/PLA 复合材料，研究了 CBEP 对 PLA 性能的影响及作用机制，为其在绿色环保材料、生物医用材料等领域的开发与应用提供了新的研究思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

羧基封端生物降解聚酯弹性体粒子 (CBEP)，粒径分别为 200 nm (CBEP-a)、500 nm (CBEP-b) 与 1 μm (CBEP-c)，青岛科技大学；聚乳酸 (PLA)，牌号 4032D，美国 Natureworks 公司；脂肪酶，酶活性 100 000 U/g，常州洋森生物科技有限公司；混合磷酸盐缓冲液，pH=6.84 (37℃)，天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 CBEP/PLA 复合材料的制备

将 PLA 在 100℃ 下真空干燥 2 h，CBEP 在 60℃ 下真空干燥 24 h，然后按照表 1 所示配比进行熔融共混，制备 CBEP/PLA 复合材料。共混条件：温度 180℃，转子转速 60 r/min，共混 15 min。共混工艺：启动转矩流变仪，待转子转速稳定后，向转矩流变仪中加入占总质量 2/3 的 PLA，2.5 min 后加入 CBEP，再 2.5 min 后加入剩余 1/3 的 PLA，共混 10 min 后出料。

1.3 测试与表征

1.3.1 CBEP 的粒径分布表征

采用 Nano-ZS90 型激光粒度仪 (英国 Malvern 仪器有限公司) 对 CBEP 的粒径进行测定。将 CBEP 水分散液稀释至固含量约为 0.6 g/L，然后取约 1.2 mL 置于比色皿中进行测试。

表 1 羧基封端生物降解聚酯弹性体粒子 (CBEP)/聚乳酸 (PLA) 复合材料的原料质量比及样品名称

Table 1 Mass ratios and sample name of carboxyl-terminated biodegradable polyester elastomer particles (CBEP)/poly (lactic acid) (PLA) composites							
Kind of CBEP	Particle size/mm	Mass ratio of PLA/%	Mass ratio of CBEP/%				
			0	2.5	5	7.5	10
CBEP-a	200	100	PLA	PLA-Ca _{2.5}	PLA-Ca ₅	PLA-Ca _{7.5}	PLA-Ca ₁₀
CBEP-b	500	100		PLA-Cb _{2.5}	PLA-Cb ₅	PLA-Cb _{7.5}	PLA-Cb ₁₀
CBEP-c	1 000	100		PLA-Cc _{2.5}	PLA-Cc ₅	PLA-Cc _{7.5}	PLA-Cc ₁₀

1.3.2 力学性能测试

采用 GT-TCS-2000 型电子拉力试验机(高铁检测仪器有限公司)对样品的拉伸性能进行测试。试样为 2 mm 厚的 5A 型哑铃状拉伸样条,拉伸速度为 5 mm/min。

采用 GT-7045-MDH 型悬臂梁冲击试验机(高铁检测仪器有限公司)对样品的悬臂梁缺口冲击强度进行测定。试样规格为 80 mm×10 mm×4 mm,缺口深 2 mm,摆锤能量选择 1 J。

1.3.3 结晶性能测试

采用 DSC204F1 型差示扫描量热仪(德国 Netzsch 集团)对 PLA 及其复合材料进行结晶性能测试。取 5~10 mg 左右 PLA 及其复合材料样品, N₂ 氛围下由室温升至 200℃(10℃/min)并等温 3 min 消除应力与热历史,然后迅速降至 115℃(30℃/min)开始等温结晶,当结晶完成后升至 200℃(10℃/min),即得到 115℃ 下等温熔融结晶过程与升温熔融的 DSC 曲线。

采用 BX51 型偏光显微镜(日本 Olympus 株式会社)对 PLA 及其复合材料的结晶形貌进行表征。将样品从室温升至 200℃(50℃/min)并等温 3 min 以消除应力与热历史,然后降至 115℃(50℃/min)开始等温结晶,观察结晶形貌。

1.3.4 脂肪酶降解性能测试

将 CBEP 粉末、PLA 及其复合材料样片(尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm)于 60℃ 真空干燥箱内烘干至恒重,并记录初始质量 m_0 。将样品置于 37℃(脂肪酶最适温度)恒温环境下含有 5 mL 浓度为 500 U/mL 的脂肪酶溶液的离心管内。每隔 3 天取出样品,用去离子水冲洗干净样品,然后于 60℃ 真空烘干至恒重,记录降解后样品的质量 m_t 。采用 PHS-25 型 pH 计(上海仪电科学仪器有限公司)对降解液的 pH 值进行测定。

CBEP、PLA 及其复合材料样品降解的质量损失率根据下式计算:

$$c = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\%$$
 (1)

式中: c 为降解质量损失率(%); m_0 为样品降解前的初始质量(g); m_t 为样品降解后的质量(g)。

1.3.5 土壤降解性能测试

将 PLA 及其复合材料样片(尺寸同上)于 60℃ 真空干燥箱内烘干至恒重,并记录初始质量 m_0 。将样品标记编号,然后埋入自然环境中深约 15 cm 的阳面土壤中。4 个月后取出降解样品,用无水

乙醇与去离子水清洗干净样品,然后 60℃ 真空烘干至恒重,记录降解后样品的质量 m_t 。PLA 及其复合材料样品降解的质量损失率根据式(1)计算。

使用 SMZ1500 型体式显微镜(日本 Nikon 株式会社)对经土壤降解后的样品表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 CBEP 的粒径分布

图 1 为 CBEP 的粒径分布曲线。可知, CBEP-a 的平均粒径约为 200 nm, CBEP-b 的平均粒径约为 500 nm, CBEP-c 的平均粒径约为 1 000 nm, 各类 CBEP 的粒径均呈单分散分布, 无分峰现象, 且峰宽较窄、分布较集中, 说明所制备的 CBEP 粒径均一、可控性好。

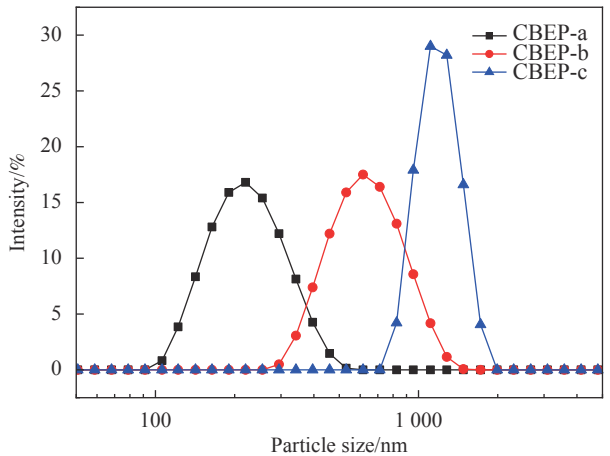


图 1 CBEP 的粒径分布曲线
Fig. 1 Particle size distribution curves of CBEP

2.2 CBEP/PLA 复合材料的力学性能

图 2 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的力学性能。由图 2(a)可知, 纯 PLA 的拉伸强度为 77.4 MPa, 而 CBEP/PLA 复合材料的拉伸强度均随着 CBEP 含量的增加而逐渐降低, 但所有复合材料的拉伸强度均高于 45 MPa, 满足大部分日常使用要求。而 CBEP 的加入大幅提高了 PLA 的断裂伸长率, 其中纯 PLA 的断裂伸长率仅为 4.6%, 而 PLA-Ca_{7.5} 复合材料的断裂伸长率达到了 155%。由图 2(b)可知, 纯 PLA 的韧性较差, 缺口冲击强度仅为 2.89 kJ/m²。而随着 CBEP 的加入复合材料的冲击强度均有明显提高, 尤其是 PLA-Cb_{7.5} 复合材料的缺口冲击强度达到了 5.89 kJ/m², 是纯 PLA 的 2 倍, 韧性显著提高。

根据剪切屈服-银纹化理论可知: 一方面, 分散在 PLA 基体中的 CBEP 可充当应力集中点, 在

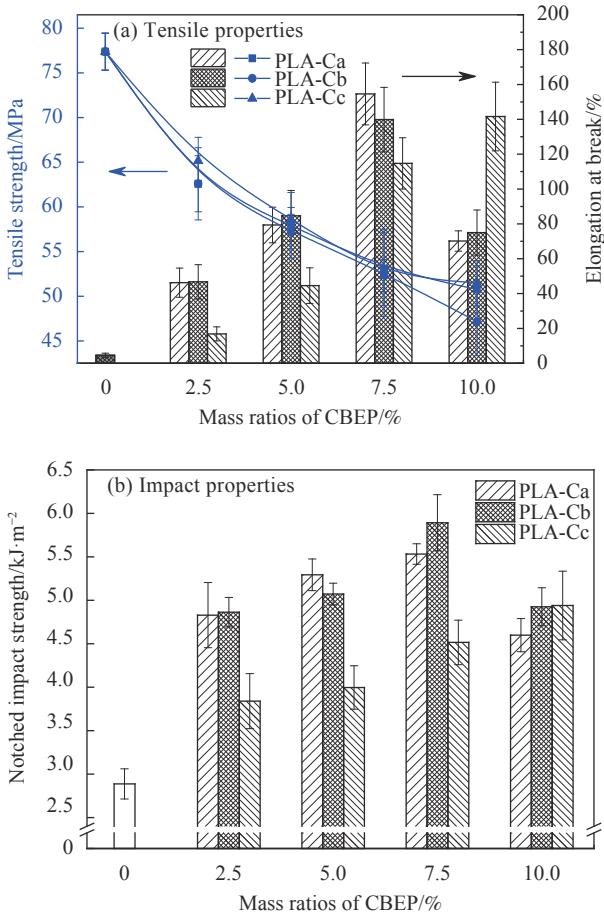


图2 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of PLA and CBEP/PLA composites

受冲击时诱发大量银纹和剪切带的产生，从而吸收大量能量；另一方面，CBEP 作为弹性体可以控制银纹的发展，防止其形成破坏性裂纹。银纹尖端的应力场可诱发剪切带的产生，而剪切带又可阻止银纹的进一步发展，因此 CBEP 的加入可使 PLA 的韧性显著提高。而不同粒径的 CBEP 对 PLA 的增韧效果也有所不同，添加小粒径 CBEP 的复合材料的韧性较好。根据逾渗理论，材料发生脆韧转变时弹性体粒子的添加体积分数即逾渗阈值随粒子粒径的减小而减小，因此添加小粒径 CBEP 的复合材料在 CBEP 添加量较低时即可达到最佳性能，继续添加则会发生团聚，形成缺陷，使性能下降；而添加大粒径 CBEP 的复合材料在 CBEP 含量较高时才能达到最佳性能。在相同添加量的条件下，小粒径 CBEP 在基体中的分散程度更密集，相邻粒子间距离小，基体层厚度小，对诱发银纹与剪切带的效果更好^[26]。

CBEP/PLA 复合材料样条在拉伸过程中发生了颈缩现象，断裂伸长率显著提高。对颈缩样条进

行了分析，图 3(a) 为复合材料拉伸颈缩样条照片。可以看出，样条的工作区域出现了明显的成颈现象，宽度变细，截面变小，细颈沿样品扩展，同时颈区由透明转为不透明，出现了应力发白现象。图 3(b) 为颈缩样条的拉伸应力-应变曲线。可以看出，纯 PLA 的应力-应变曲线为显著的硬而脆类型：拉伸强度高，无屈服现象，断裂伸长率很低；而颈缩样条的应力-应变曲线上则出现了明显的屈服点与应变软化现象。

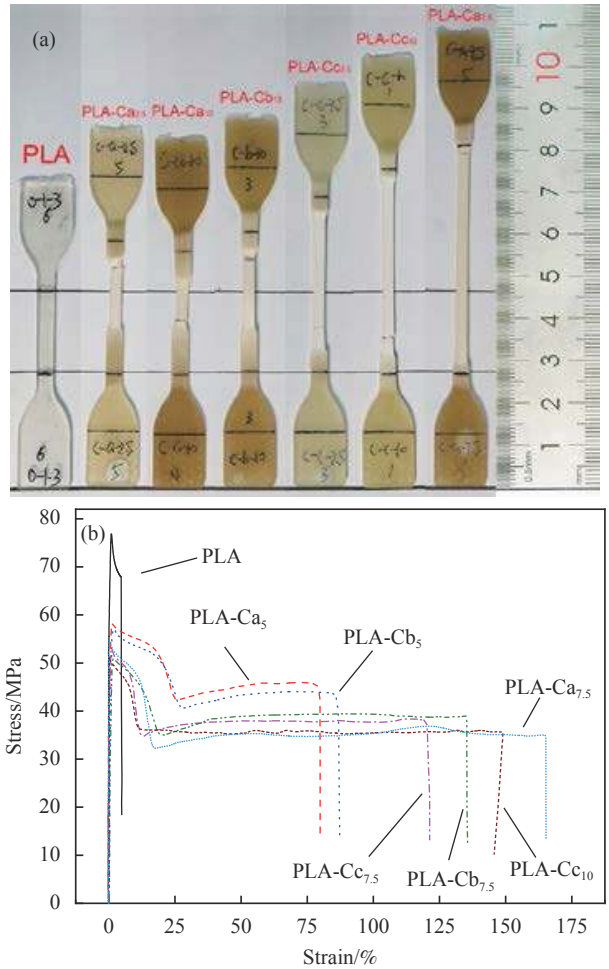


图3 CBEP/PLA 复合材料颈缩样条的照片 (a) 及应力-应变曲线 (b)

Fig. 3 Photo (a) and stress-strain curves (b) of CBEP/PLA composites necking specimen

图 4 为颈缩样条的 DSC 一次升温曲线。可知，未经拉伸的纯 PLA 的冷结晶峰在 110℃ 左右，拉伸后纯 PLA 的冷结晶峰在 107℃ 左右，而颈缩样条的冷结晶峰均在 85℃ 左右，向低温方向发生了移动且峰高明显降低。同时，颈缩样条在熔融峰低温侧出现一小放热峰，该峰归因于冷结晶期间形成的 α' 晶型向更稳定的 α 晶型的转变。出现上

述现象是由于 CBEP/PLA 复合材料的颈缩样条在拉伸时形成了分子链堆积较松散的介晶结构,使冷结晶发生在更低温度,从而形成的 α' 晶更多,出现了熔融前的放热峰^[27]。这说明 CBEP 可以提高 PLA 分子链的运动能力,促进 PLA 的拉伸冷结晶,同时诱导非晶区在拉伸时沿拉伸方向取向,从而使 CBEP/PLA 复合材料样条在拉伸时出现颈缩现象。

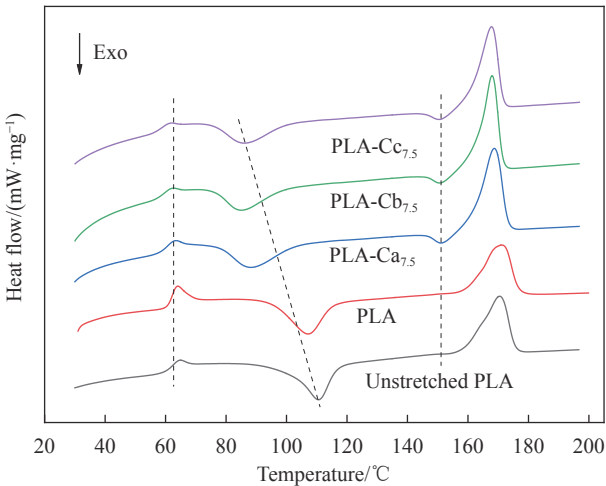


图 4 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料颈缩样条的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of PLA and CBEP/PLA composites necking specimen

2.3 CBEP/PLA 复合材料的结晶性能

图 5 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的结晶数据。图 5(a) 为 PLA 的非等温结晶 DSC 曲线。可以看出,纯 PLA 的非等温降温熔融结晶速率最大处所对应温度为 113.2℃,而非等温升温冷结晶速率最大处所对应温度为 115.5℃,故下文等温结晶测试温度统一选择在 115℃。图 5(b) 为 PLA 及其复合材料在 115℃ 下的等温结晶 DSC 曲线;图 5(c) 为按照式 (2) 将图 5(b) 中的热流速率 dH_c/dt 对结晶时间 t 积分得到的相对结晶度 X_t 随时间的变化曲线:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} (dH_c/dt) dt} \times 100\% \tag{2}$$

图 5(d) 为由图 5(c) 通过 Avrami 公式拟合得到,Avrami 公式可以描述高分子的等温结晶动力学,其公式如下:

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{3}$$

对两边取对数得:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg K \tag{4}$$

其中: K 为结晶速率常数,其由晶体成核与生长速率决定; n 为 Avrami 指数,其与成核的机制与生长方式有关。由图 5(c) 可得半结晶时间 $t_{1/2}$,即等温结晶过程中相对结晶度达到 50% 时所需的时间。

图 5(e) 为在等温结晶后升温熔融的 DSC 曲线。可知,纯 PLA 只有一个熔融峰,峰值对应温度 T_m 为 167.7℃,而加入 CBEP 后的复合材料的 T_m 较纯 PLA 均略有降低。这是由于 CBEP 可以提高 PLA 分子链的运动性,使 T_m 降低。对曲线熔融部分积分可得到熔融焓 ΔH_m ,由 ΔH_m 按式 (5) 可以计算出样品的结晶度 X_c ,纯 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的等温熔融结晶动力学参数列于表 2 中。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{93.0 \times W_f} \times 100\% \tag{5}$$

其中: 93.0 J/g 为纯 PLA 在结晶度为 100% 时的熔融焓; W_f 为 PLA 在复合材料中的质量分数。

表 2 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的等温熔融结晶动力学参数。可以看出,纯 PLA 的 $t_{1/2}$ 为 9.8 min, X_c 为 36.81%,其结晶速率慢、结晶度低。而加入 CBEP 后复合材料的 $t_{1/2}$ 均明显缩短, X_c 明显提高。其中 PLA-Ca_{7.5} 复合材料的 $t_{1/2}$ 为 7.7 min,较纯 PLA 缩短了 21.4%; K 也从 1.47×10^{-3} 提高至 $4.27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-n}$; X_c 为 42.05%,是纯 PLA 的 1.14 倍。CBEP/PLA 复合材料的结晶性能明显高于纯 PLA,说明在 PLA 结晶过程中 CBEP 可充当异相成核剂,同时 CBEP 可以提高 PLA 分子链的运动性,降低均相成核所需能量,提高 PLA 的结晶速率。而 CBEP 的粒径越小其复合材料的结晶性能越高。这是由于小粒径 CBEP 在加入质量相同时数量更多,分散程度更密集,基体中的成核位点更多,使结晶速率提高。同时,晶核数量的增多使晶体尺寸减小,晶粒结构细化,从而提高了 X_c 。

Avrami 指数 n 与结晶过程中晶体成核的机制与生长方式有关,纯 PLA 的 n 值为 2.70,而加入 CBEP 后复合材料的 n 值在 2.5~2.6 之间,平均值为 2.51,与纯 PLA 相差较小,说明 CBEP 未影响 PLA 的结晶机制。平均值为 2.51 表明其结晶过程均相成核与异相成核同时存在,二维三维混合生长,其晶体结构为球晶^[28]。

2.4 CBEP/PLA 复合材料的结晶形貌

图 6 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的 POM 图像。可以看出,PLA 及 CBEP/PLA 复合材料均显示出了明显的球晶结构,说明 CBEP 未改变 PLA 晶体三维生长的机制。纯 PLA 的结晶速度较慢,在

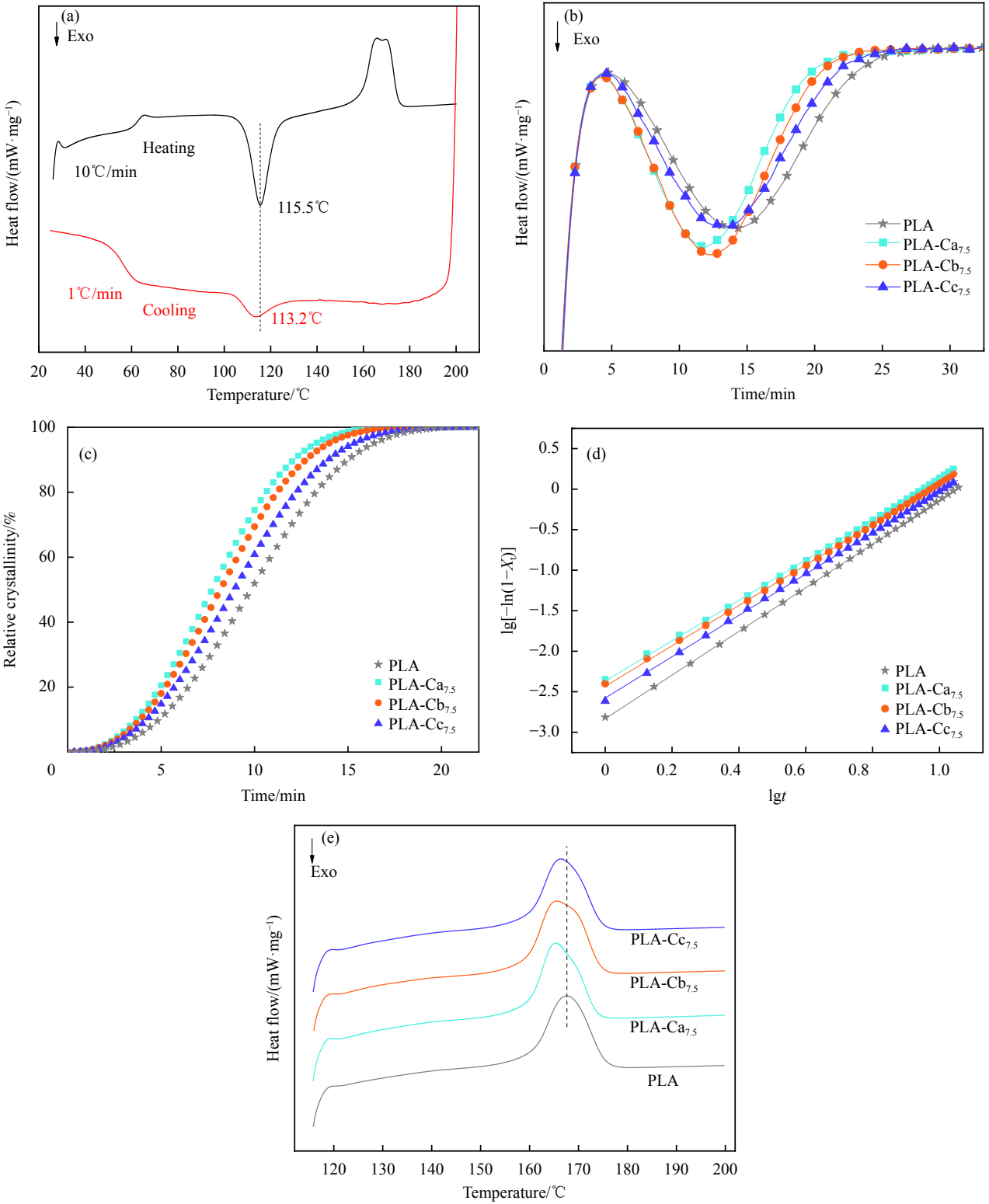


图5 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的结晶曲线

Fig. 5 Crystallization data of PLA and CBEP/PLA composites

((a) Nonisothermal crystallization DSC curves; (b) Isothermal crystallization DSC curves;
(c) X_t - t curves; (d) Avrami plots; (e) Subsequent melting DSC curves)

等温结晶 5 min 时视野中只出现了少量晶核；10 min 后晶核开始生长，球晶尺寸逐渐变大；20 min

后部分球晶相互碰触，且球晶尺寸较大，直径最大达到了 100 μm。这是因为结晶速度由晶核生成

表 2 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的等温熔融结晶动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for isothermal melt crystallization of PLA and CBEP/PLA composites							
Sample	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$t_{1/2}/\text{min}$	n	$K/10^{-3}\text{min}^{-n}$
PLA	167.7	34.23	30.87	36.81	9.8	2.70	1.47
PLA-Ca _{7.5}	165.3	36.38	27.93	42.05	7.7	2.49	4.27
PLA-Cb _{7.5}	165.5	34.38	29.23	39.74	8.2	2.49	3.70
PLA-Cc _{7.5}	166.3	33.62	30.85	38.86	8.9	2.55	2.65

Notes: T_m —Melting temperature; ΔH_m —Melting enthalpy; ΔH_c —Crystalline enthalpy; X_c —Crystallinity; $t_{1/2}$ —Crystallization half-time; n —Avrami index; K —Crystallization rate constants.

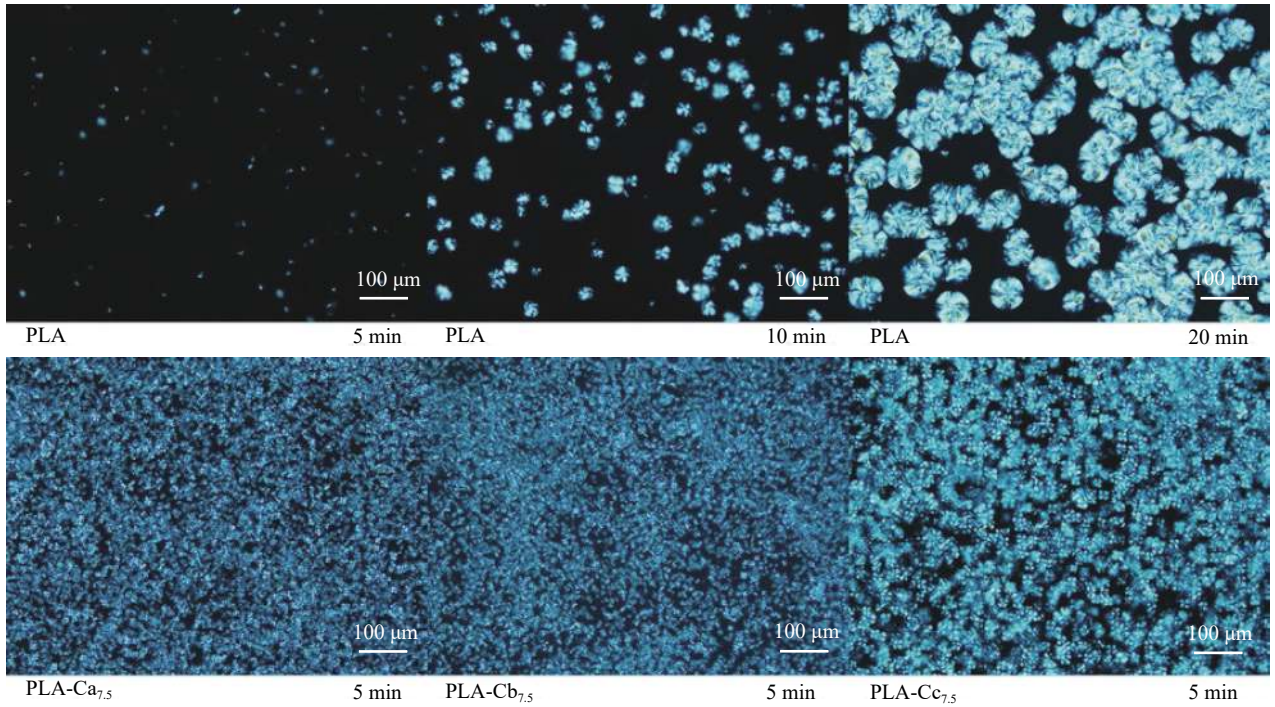


图 6 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料的 POM 图像

Fig. 6 POM images of PLA and CBEP/PLA composites

和晶体生长决定，纯 PLA 的成核方式为分子链自身堆积的均相成核，成核速度慢、晶核数量少，所以其结晶速率缓慢、球晶数量少且尺寸较大。

而加入 CBEP 后的复合材料在等温结晶 5 min 后即出现了大量细小的晶核，且球晶尺寸明显减小。这是由于 CBEP 在 PLA 基体中可充当异相成核剂，诱导分子链沿 CBEP 有序折叠，提高了 PLA 的成核速率与晶核数量。同时，晶核数量的增加使球晶来不及完全生长就与其他球晶碰触重叠，降低了球晶尺寸、提高了晶体密度。

2.5 CBEP 的脂肪酶降解性能

图 7 为 CBEP 在浓度为 500 U/mL 的脂肪酶环境中的降解质量损失率与溶液 pH 值变化曲线。从图 7(a) 可以看出，三类 CBEP 在脂肪酶环境下降解 15 天后的质量损失率均在 50% 以上，且 CBEP

的粒径越小其降解速率越快，其中 CBEP-a 的质量损失率达到了 73%，说明 CBEP 自身具有优异的生物降解性。这是由于 CBEP 的粒径为微纳米级，具有较大的比表面积，在脂肪酶溶液中 CBEP 可与脂肪酶和水充分接触。同时 CBEP 的分子链柔顺性高、亲水性好，水分子与脂肪酶更容易进入其内部，故降解速率较快。

而从图 7(b) 可以看出，随着降解时间的延长，各类 CBEP 降解液的 pH 值均不断降低，其中 CBEP-a 降解液的 pH 值由 6.64 降低到了 4.96， H^+ 浓度提高了 1.7 个数量级，说明 CBEP 在降解过程中分解形成了小分子二元酸， H^+ 浓度显著提高，从而使溶液 pH 值降低。

2.6 CBEP/PLA 复合材料的脂肪酶降解性能

图 8 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料在浓度为

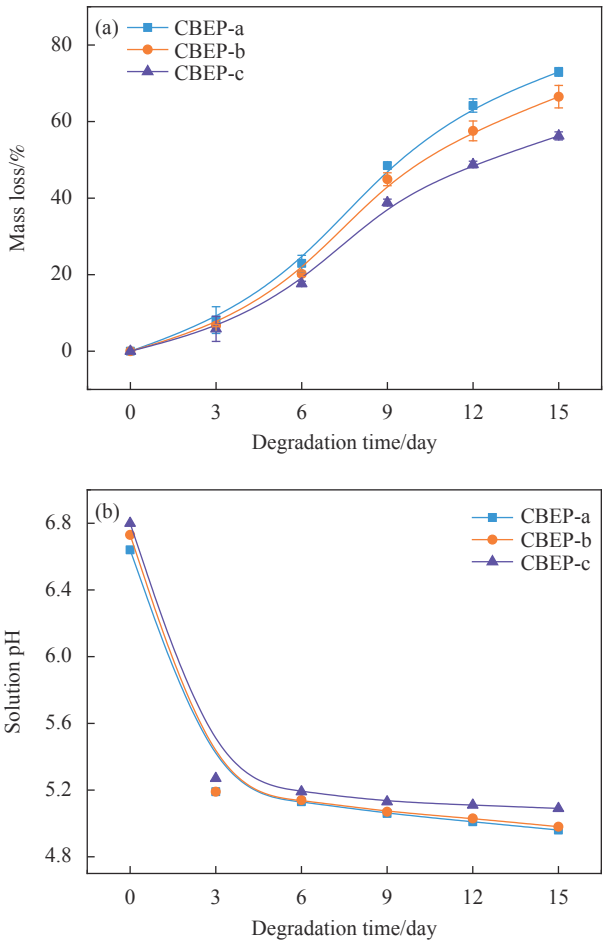


图 7 CBEP 在脂肪酶环境下的降解性能

Fig. 7 Degradability of CBEP under lipase solution

500 U/mL 的脂肪酶环境中的降解质量损失率。可知，纯 PLA 在脂肪酶环境下降解 15 天后的质量损失率仅为 0.34%。这是由于脂肪酶只在材料与水的界面处作用，而纯 PLA 样片的比表面积较小，且亲水性较差。而 CBEP 可显著提升 PLA 的脂肪酶降解速度，且随着 CBEP 含量的增加而升高，特别是 PLA-Ca₁₀ 复合材料在降解 15 天后的质量损失率达到了 2.52%，是纯 PLA 的 7.4 倍。这是由于加入 CBEP 后复合材料的亲水性有所提升，同时 CBEP 自身的降解性能良好，在脂肪酶的作用下更容易发生水解，CBEP 降解之后会在 PLA 基体中形成孔洞与缝隙，使脂肪酶更容易进入基体内部，增大脂肪酶与基体的接触面积。此外，CBEP 的羧基可以催化水解反应的进行，而 CBEP 降解后形成的小分子二元酸也可催化复合材料的水解^[6]。

另外，不同粒径的 CBEP 对 PLA 的脂肪酶降解性能的改善效果不同，粒径越小其复合材料的降解速率越快。这是由于小粒径 CBEP 的比表面

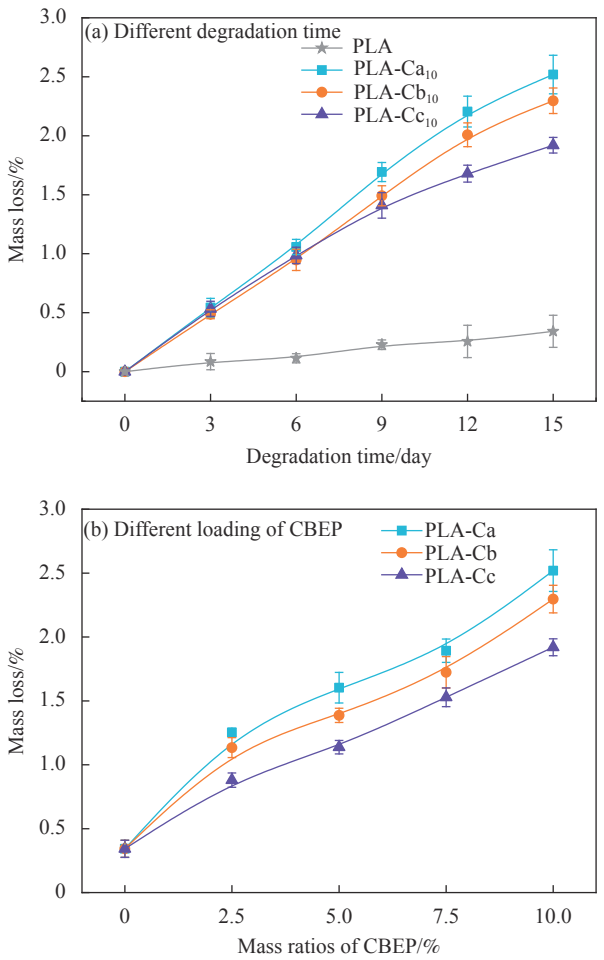


图 8 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料在脂肪酶环境下的质量损失率

Fig. 8 Mass loss rate of PLA and CBEP/PLA composites under lipase solution

积大，其与基体和脂肪酶溶液的接触面积更大，同时小粒径 CBEP 在同等质量下分散的数量更多，降解发生的位点更多。

2.7 CBEP/PLA 复合材料的土壤降解性能

图 9 为 PLA 及 CBEP 添加量不同的 CBEP/PLA 复合材料在自然环境下土壤掩埋 4 个月后的降解质量损失率。可知，纯 PLA 在土壤环境下的降解十分缓慢，4 个月后的质量损失率只有 0.25%，这是由于自然界中能够降解 PLA 的微生物分布较少，同时 PLA 自身的亲水性较差。而 CBEP/PLA 复合材料的降解速率均有明显提高，且随着 CBEP 含量的增加而升高，尤其是 PLA-Ca₁₀ 复合材料的质量损失率达到了 1.20%，为纯 PLA 的 4.8 倍，说明 CBEP/PLA 复合材料拥有良好的生物降解性。这是由于加入 CBEP 后复合材料的亲水性有所提高，使土壤中的水分子更容易浸润材料表面。同时，CBEP 分子链的运动能力高、降解性能好，

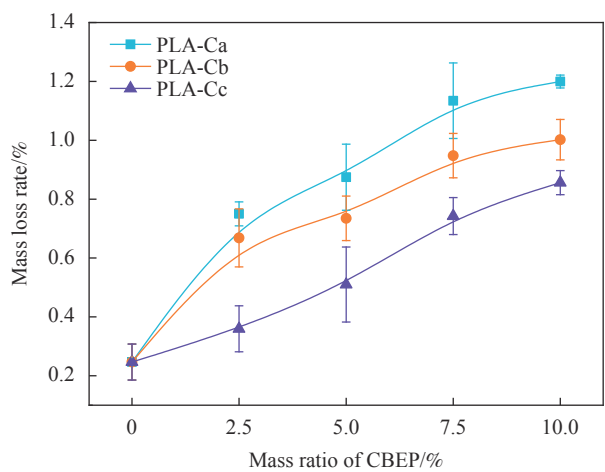


图9 CBEP 添加量不同的 CBEP/PLA 复合材料在土壤环境下的质量损失率

Fig. 9 Mass loss rate of CBEP/PLA composites with different ratios of CBEP after soil burial

其在 PLA 基体中降解后会形成孔洞与裂缝，使微生物可通过孔洞与裂缝进入 PLA 内部，扩大了微生物与 PLA 基体间的接触面积，加速了土壤降解过程。此外，CBEP 的端羧基与 CBEP 降解后形成的小分子二元酸也可催化复合材料的水解。

此外可以看出，CBEP 的粒径越小其对 PLA 土壤降解性能的改性效果越好，这与脂肪酶降解结果一致。这是由于小粒径 CBEP 的比表面积大，其与基体和微生物的接触面积更大，同时小粒径 CBEP 在同等质量下分散的数量更多，微生物可进攻的位点更多。

图 10 为 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料样片在经土壤掩埋 4 个月后的体式显微镜照片。可知，纯 PLA 样片在土壤掩埋后无明显变化，表面平整光滑，说明纯 PLA 在土壤中的降解速率十分缓慢。

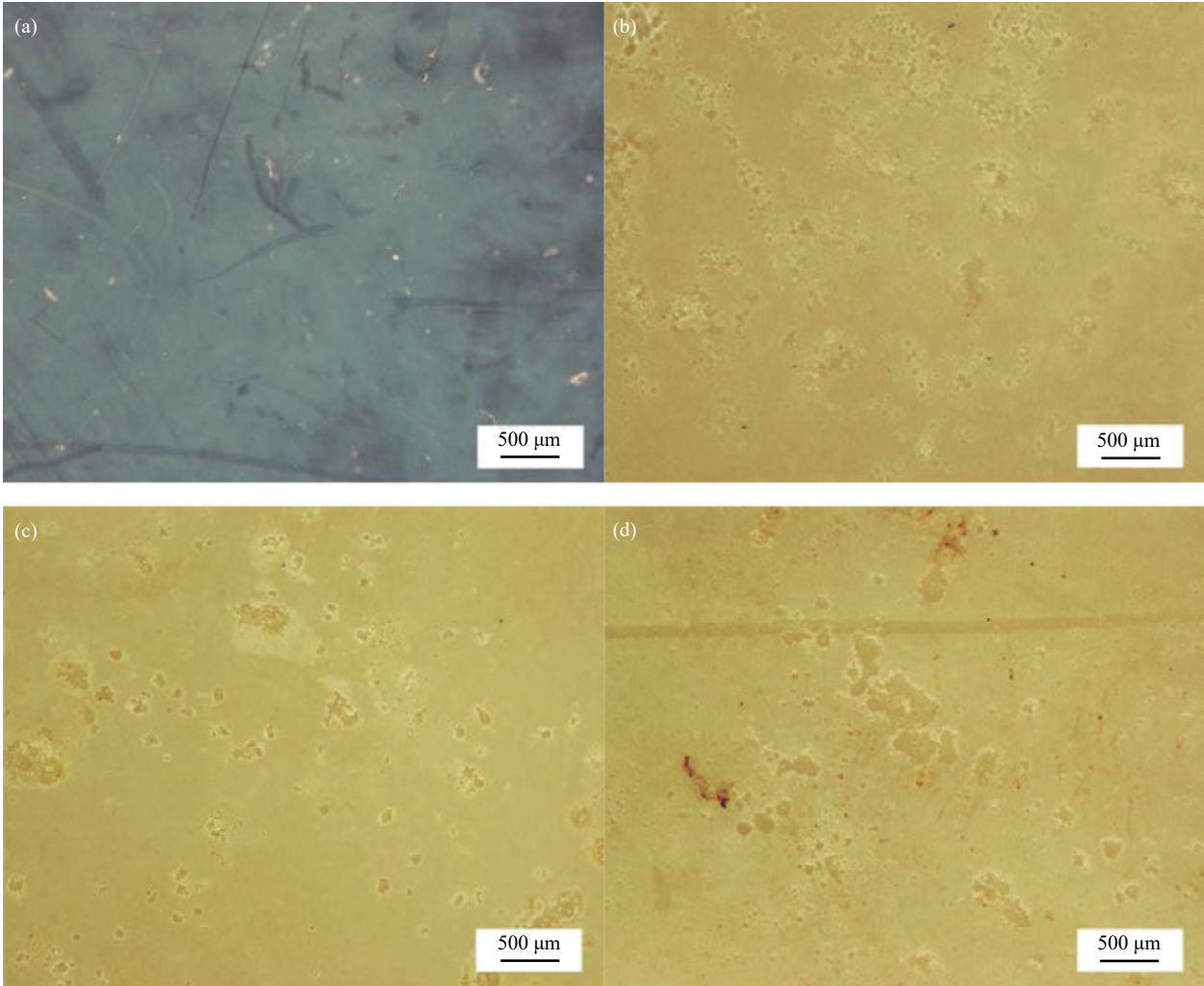


图 10 PLA 及 CBEP/PLA 复合材料在土壤掩埋 4 个月后的体式显微镜图像

Fig. 10 Stereo microscope images of PLA and CBEP/PLA composites after soil burial for 4 months
((a) PLA; (b) PLA-Ca₁₀; (c) PLA-Cb₁₀; (d) PLA-Cc₁₀)

而 CBEP/PLA 复合材料的表面在降解后均粗糙不平,出现了明显的凹坑与沟壑,明显增加了复合材料与土壤的接触面积,说明 CBEP 的添加明显提升了 PLA 的土壤降解性能。同时加入小粒径 CBEP 的复合材料的表面沟壑与孔洞相对于添加大粒径 CBEP 的复合材料较深较密,说明其降解速率较快,这与质量损失率结果一致。

3 结论

利用羧基封端生物降解聚酯弹性体粒子(CBEP)改性聚乳酸(PLA)制备了具有优异韧性、结晶性与生物降解性的 CBEP/PLA 复合材料,其在生物医药与环保材料等领域具有广阔的发展前景。

(1) CBEP 可显著提高 PLA 的韧性,样条在拉伸时出现了颈缩现象,断裂伸长率明显提高,尤其是添加了 7.5%(与 PLA 的质量比)粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料的断裂伸长率由纯 PLA 的 4.6% 提高至 155%,而添加了 7.5% 粒径在 500 nm 的 CBEP-b 的复合材料的缺口冲击强度由纯 PLA 的 2.89 kJ/m² 提高至 5.89 kJ/m²。

(2) CBEP 可作为异相成核剂提高 PLA 的结晶性能,且 CBEP 的粒径越小其复合材料的结晶性能越好,其中添加了 7.5% 粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料的等温结晶半结晶时间由纯 PLA 的 9.8 min 缩短至 7.7 min,结晶度由纯 PLA 的 36.81% 提升至 42.05%。

(3) CBEP/PLA 复合材料具有良好的生物降解性,且 CBEP 的粒径越小其复合材料的降解性能越好,其中添加了 10% 粒径在 200 nm 的 CBEP-a 的复合材料在脂肪酶环境下与土壤掩埋环境下的降解质量损失率分别由纯 PLA 的 0.34% 与 0.25%,提高至 2.52% 与 1.20%。

参考文献:

- [1] MCDEVITT J P, CRIDDLE C S, MORSE M, et al. Addressing the issue of microplastics in the wake of the microbead-free waters act—A new standard can facilitate improved policy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6611-6617.
- [2] SCOTT Alex, TULLO Alex. Europe takes action against single-use plastics[J]. *C & EN Global Enterprise*, 2018, 96(23): 4.
- [3] 陈学思, 陈国强, 陶友华, 等. 生态环境高分子的研究进展[J]. *高分子学报*, 2019, 50(10): 1068-1082.
- CHEN Xuesi, CHEN Guoqiang, TAO Youhua, et al. Re-

- search progress in eco-polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(10): 1068-1082(in Chinese).
- [4] XU Y H, ZHOU F Y, ZHOU D M, et al. Degradation behaviors of biodegradable aliphatic polyesters and polycarbonates[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2020, 14(2): 155-168.
- [5] MURARIU M, DUBOIS P. PLA composites: From production to properties[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 17-46.
- [6] AHMED T, SHAHID M, AZEEM F, et al. Biodegradation of plastics: Current scenario and future prospects for environmental safety[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 7287-7298.
- [7] QI X, REN Y W, WANG X Z. New advances in the biodegradation of poly(lactic) acid[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 117: 215-223.
- [8] 侯哲. 聚乳酸可降解塑料食品包装研究进展及其设计应用[J]. *塑料科技*, 2018, 46(6): 131-134.
- HOU Zhe. Research progress, design and application of polylactic acid degradable plastic food packaging[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(6): 131-134(in Chinese).
- [9] 丁茜, 余佳, 蒋馨漫, 等. 生物降解地膜材料的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(12): 150-153.
- DING Qian, YU Jia, JIANG Xinman, et al. Research progress on biodegradable mulching film materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12): 150-153(in Chinese).
- [10] 何静. 羧基共改性聚乳酸的研究及其性能测试[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(9): 216-218.
- HE Jing. Study and property test of modified poly(lactic acid) with hydroxy proline[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(9): 216-218(in Chinese).
- [11] AKAMPUMUZA O, WAMBUA P M, AHMED A, et al. Review of the applications of biocomposites in the automotive industry[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(11): 2553-2569.
- [12] LIU H Z, ZHANG J W. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(15): 1051-1083.
- [13] TOKIWA Y, CALABIA B P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 72(2): 244-251.
- [14] 史可, 苏婷婷, 王战勇. 可降解塑料聚乳酸(PLA)生物降解性能进展[J]. *塑料*, 2019, 48(3): 36-41.
- SHI Ke, SU Tingting, WANG Zhanyong. Progress on biodegradability of degradable plastic polylactic Acid (PLA)[J]. *Plastics*, 2019, 48(3): 36-41(in Chinese).

- [15] 邢玉清, 吴贵国, 邢军. 化学合成全降解塑料-聚乳酸[J]. *工程塑料应用*, 2002, 12: 57-58.
- XING Yuqing, WU Guiguo, XING Jun. Chemosynthesis of perfectly degradable plastics polylactic acid[J]. *Engineering Plastics Application*, 2002, 12: 57-58(in Chinese).
- [16] 张玥珺, 余晓磊, 赵西坡, 等. 聚乳酸共聚增韧研究及其应用进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(10): 280-283.
- ZHANG Yuejun, YU Xiaolei, ZHAO Xipo, et al. Study on PLA copolymerization toughening and its application[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(10): 280-283(in Chinese).
- [17] JIANG Z Y, CHANG Y, CHEN Z Z. Catalyst free synthesis of poly(l-lactic acid)-poly(propylene glycol) multiblock copolymers and their properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(37): 45299.
- [18] 高俊, 赵慧, 李利燕, 等. 聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸/聚(N-乙烯基吡咯烷酮)交联共聚物膜的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1): 18-22.
- GAO Jun, ZHAO Hui, LI Liyan, et al. Preparation and properties of poly(lactide)-poly(ethylene glycol)-poly(lactide)/poly(N-vinylpyrrolidone) crosslinked copolymer films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(1): 18-22(in Chinese).
- [19] QIANG T, CHOU Y X, GAO H H. Environmental impacts of styrene-butadiene-styrene toughened wood fiber/poly-lactide composites: A cradle-to-gate life cycle assessment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(18): 3402.
- [20] MAROUFKHANI M, KATBAB A, LIU W C, et al. Polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and mechanical properties[J]. *Polymer*, 2017, 115: 37-44.
- [21] DA SILVA JA, DALMOLIN C, PACHEKOSKI W M, et al. The combined effect of plasticizers and graphene on properties of poly(lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(41): 46745.
- [22] YANG S L, WU Z H, MENG B, et al. The effects of dioctyl phthalate plasticization on the morphology and thermal, mechanical, and rheological properties of chemical cross-linked polylactide[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(12): 1136-1145.
- [23] LIU R, YIN X Q, HUANG A, et al. Preparation of organo-montmorillonite modified poly(lactic acid) and properties of its blends with wood flour[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 204.
- [24] YANG B, WANG D, CHEN F, et al. Melting and crystallization behaviors of poly(lactic acid) modified with graphene acting as a nucleating agent[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2019, 58(2): 290-304.
- [25] WANG Q G, ZAI Y Y, YANG D J, et al. Bio-based elastomer nanoparticles with controllable biodegradability[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(104): 102142-102148.
- [26] 彭静, 乔金梁, 魏根栓. 橡胶增韧塑料机理[J]. *高分子通报*, 2001, 05: 13-24.
- PENG Jing, QIAO Jinliang, WEI Genshuan. Toughening mechanism of polymer toughened by rubber[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2001, 05: 13-24(in Chinese).
- [27] 周承波. 聚乳酸冷结晶行为的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- ZHOU Chengbo. Study on cold crystallization behavior of poly(lactic acid)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017(in Chinese).
- [28] ZHAO Y Y, QIU Z B, YANG W T. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the crystallization and hydrolytic degradation of biodegradable poly(L-lactide)[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(5): 627-632.