

聚环氧棕榈油/聚乳酸共混物的动态硫化制备与性能

吴宇超 李超 陈婷婷 刘文地 邱仁辉 邱建辉

Preparation and properties of poly(epoxidized palm oil)/poly(lactic acid) blends via dynamic vulcanization

WU Yuchao, LI Chao, CHEN Tingting, LIU Wendi, QIU Renhui, QIU Jianhui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚氨酯-聚乳酸共混物的制备及性能

Preparation and properties of thermoplastic polyurethane-poly(lactic acid) blends

复合材料学报. 2017, 34(9): 2030-2037 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170220.001>

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

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

复合材料学报. 2021, 38(8): 2527-2537 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

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>

乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响

Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of poly(lactic acid)

复合材料学报. 2021, 38(9): 2786-2794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.004>

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>

羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基多孔支架性能的影响

Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of poly(lactic acid)-based porous scaffolds

复合材料学报. 2018, 35(5): 1087-1094 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

聚环氧棕榈油/聚乳酸共混物的 动态硫化制备与性能



分享本文

吴宇超¹, 李超¹, 陈婷婷¹, 刘文地^{*1}, 邱仁辉^{*1,2}, 邱建辉³

(1. 福建农林大学 交通与土木工程学院, 福州 350108; 2. 福建农林大学 材料工程学院, 福州 350108;

3. 青岛弧光高分子科技有限公司, 青岛 266000)

摘要: 聚乳酸 (PLA) 具有优异的力学性能, 无毒性、可再生、可生物降解, 且生物相容性好, 是目前应用最广泛的生物基塑料之一。然而, PLA 价格高、脆性大、韧性差等缺点严重限制了其在更多领域的应用。为克服这些缺点, 采用双螺杆挤出和注塑成型技术制备生物基的聚环氧棕榈油 (PEPO)/聚乳酸 (PLA) 共混物以增强 PLA 的韧性, 表征了共混物的结晶行为、流变性能、力学性能、热稳定性和微观形貌, 以揭示 PEPO 与 PLA 的动态硫化机制及 PEPO 橡胶相对 PLA 的增韧机制。结果表明: 环氧棕榈油 (EPO) 与 PLA 熔融共混过程中, EPO 在阳离子引发剂的作用下发生自聚, 进而在 PLA 基体中形成颗粒状 PEPO 橡胶相; 两相结构的形成使共混物受力时发生塑性形变, 导致 PLA 的韧性显著提升; 当 PEPO 的用量为 20wt% 时, 共混物的断裂伸长率和拉伸韧性分别从纯 PLA 的 10% 和 4.7 MJ/m³ 提高至 100% 和 30.4 MJ/m³, 但其拉伸强度、拉伸模量、储存模量和玻璃化转变温度均呈现下降趋势。

关键词: 环氧棕榈油; 聚乳酸; 动态硫化; 生物基共混物; 增韧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2668-11

Preparation and properties of poly(epoxidized palm oil)/poly(lactic acid) blends via dynamic vulcanization

WU Yuchao¹, LI Chao¹, CHEN Tingting¹, LIU Wendi^{*1}, QIU Renhui^{*1,2}, QIU Jianhui³

(1. College of Transportation and Civil Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China;

3. Qingdao Arc Polymer High-Technology CO. LTD., Qingdao 266000, China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) has the advantages of high mechanical properties, non-toxicity, renewability, biodegradability and biocompatibility. PLA has become one of the most widely used biobased plastics. However, PLA also has the disadvantages of high cost, high brittleness and low ductility, which hinders its further application in some fields. Thus, a series of bio-based poly(epoxidized palm oil) (PEPO)/PLA blends were prepared by twin-screw extrusion and injection molding techniques. The crystallization behavior, rheological properties, mechanical properties, thermal stability and micro-morphology of the blends were studied. The dynamic vulcanization mechanism of PEPO and PLA blends as well as the toughening mechanism of PEPO rubber phase in PLA were investigated. The results show that during the melt-blending of epoxidized palm oil (EPO) and PLA, EPO can self-polymerize with the help of the cationic initiator, thus forming PEPO rubber phase in PLA matrix. The formation of two-phase structure endows the blends plastic deformation under stress, leading to significant toughening efficiency on PLA. With an addition of 20wt% PEPO, the elongation at break and tensile toughness of the blend increase from 10% and 4.7 MJ/m³ (pure PLA) to 100% and 30.4 MJ/m³, respectively; but the tensile strength, tensile modulus, storage

收稿日期: 2021-05-24; 修回日期: 2021-08-11; 录用日期: 2021-08-29; 网络首发时间: 2021-09-16 16:31:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (32071699; 31800486)

通信作者: 刘文地, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: wendi.liu@fafu.edu.cn;

邱仁辉, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: renhuiqiu@fafu.edu.cn

引用格式: 吴宇超, 李超, 陈婷婷, 等. 聚环氧棕榈油/聚乳酸共混物的动态硫化制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2668-2678.

WU Yuchao, LI Chao, CHEN Tingting, et al. Preparation and properties of poly(epoxidized palm oil)/poly(lactic acid) blends via dynamic vulcanization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2668-2678(in Chinese).

modulus and glass transition temperature of the blends decrease.

Keywords: epoxidized palm oil; poly(lactic acid); dynamic vulcanization; bio-based blends; toughening

近年来,全世界范围内的禁限塑令极大地推动了环境友好生物可降解塑料的发展。聚乳酸(PLA)因其优异的力学性能,无毒性、可再生、可生物降解且生物相容性好,因而成为应用最广泛的生物基塑料之一^[1-2]。然而,PLA价格高、脆性大、韧性差等缺点严重限制了其在更多领域的应用。通过物理或化学技术可在一定程度上提高PLA的韧性,其中共混改性是工艺最简单且效果显著的方法之一。共混改性是通过添加具有柔韧性的聚合物、弹性体或增塑剂与PLA共混,以达到预期的性能^[3-4]。

植物油是生产绿色可再生聚合物的重要原料之一。植物油分子由3个脂肪酸链和1个甘油分子连接而成的甘油三酯所组成,其因长链脂肪酸的存在而具有一定的柔顺性^[5]。因此,植物油及其衍生物常被用作聚氯乙烯、PLA等脆性塑料的增塑剂^[6-7]。油棕是著名的热带油料作物,其鲜果肉含油率50%以上,果穗出油率15%~23%,有“世界油王”之称。棕榈油由油棕果榨取得到,是世界上生产量、消费量和国际贸易规模最大的植物油。据统计,2019年全球棕榈油产量达7 581万吨,平均价格为620美元/吨^[8]。以棕榈油脂肪酸链中的不饱和双键为活性点,通过过氧酸的环氧化作用可制备环氧棕榈油(Epoxidized palm oil, EPO)^[9]。EPO可与石油基环氧树脂共混以制备棕榈油基树脂^[10],从而提高树脂的生物基含量,但树脂固化过程仍需使用胺类、酸类或酸酐等石油基固化剂,一定程度上降低了固化树脂的生物基含量。全生物基热固性树脂可以通过阳离子聚合直接得到,由于植物油脂肪酸长链的存在,固化后的树脂力学强度、韧性和耐热性较差^[11]。

植物油衍生物如EPO^[12]、环氧大豆油^[13]、丙烯酸环氧大豆油^[6]、马来酸化亚麻籽油^[4]、马来酸化麻仁油^[14]、马来酸化环氧棉籽油^[15]及改性脂肪酸^[16]等可作为增塑剂,与PLA共混后改善其韧性,但这些植物油衍生物与PLA不相容,易渗出或迁移到PLA表面,增韧效果有限。因此,在大豆油/PLA共混物中常需引入如环氧大豆油丙烯酸酯为核心的PLA星形聚合物,以增加大豆油和PLA的相容性,从而显著提高共混物拉伸性能^[17]。动态硫化技术是一种改善两相共混物相容性的简单且有效的方法。动态硫化是指将橡胶与聚丙烯、聚氯乙烯或PLA等热塑性聚合物在高温下熔融共混,

橡胶在交联剂的作用下发生硫化,得到粒径为微米级的硫化橡胶相颗粒并均匀分散在树脂基体中^[18]。例如,以单宁酸或癸二酸为交联剂,可使环氧大豆油在PLA基体中形成橡胶相^[19-20]。在蓖麻油和PLA共混过程中,添加二异氰酸酯单体为交联剂,可使蓖麻油在PLA基体中形成橡胶相,所得共混物具有优异的韧性和力学强度,但有毒的异氰酸酯会牺牲材料的环境友好性^[21]。

通过动态硫化技术制备生物基聚环氧棕榈油(PEPO)/PLA共混物。在EPO与PLA熔融混合过程中,添加阳离子引发剂使EPO发生自聚,进而在PLA基体内形成稳定的相分离结构,以起到增韧PLA的作用。同时,讨论了共混物的反应机制、拉伸性能、动态力学性能、流变性能、结晶行为、热稳定性和界面形态。

1 实验材料及方法

1.1 试剂与仪器

聚乳酸(PLA, Ingeo 3001D)购自Nature-Works Japan(日本东京)。棕榈油(PO)(熔点:18℃;酸值:0.16 mg KOH/g)购自上海鼎芬化学有限公司。三氟化硼乙胺络合物($\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$, >99.9%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。 H_2SO_4 (>99%)、 NaHCO_3 (>99.8%)、 H_2O_2 (>30%)和甲酸(CH_2O_2 , >98%)购自国药集团化学试剂股份有限公司(上海)。

1.2 实验过程

环氧棕榈油(EPO)的合成:将棕榈油(60 g)置于500 mL圆底三颈烧瓶中,65℃水浴加热并磁力搅拌(500 r/min);将甲酸(12 g)、 H_2O_2 (86 g)和 H_2SO_4 (0.6 g)混合均匀,混合溶液在1 h内缓慢滴入圆底烧瓶,并使其继续反应8 h;反应完成后,将混合液移至分液漏斗,静置分层并除去下层废液,然后用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤至产物呈中性,再用去离子水洗涤3~5次后,真空干燥即得EPO。

聚环氧棕榈油(PEPO)/PLA共混物的制备:将EPO与 $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$ (用量为EPO的1 wt%)混合并搅拌5 min;PLA颗粒在烘箱中80℃干燥12 h后取出,与含引发剂的EPO分别按不同质量比(95:5、90:10、85:15和80:20)手工混合;混合物加入到双螺杆挤出机(KZW25TW-60MG-NH(-1200)-AKT, Technovel Corporation, 日本大

阪)的进料口;喂料区到出料口的6个区域温度分别设为150℃、160℃、170℃、170℃、180℃和180℃;为使混合物具有充足的混合和反应时间,螺杆转速设为50 r/min;挤出的PEPO/PLA共混物经水浴淬火后切粒,然后在80℃烘箱中烘干12 h备用。

PEPO/PLA颗粒经注塑机(NP7-1F, Nissei Plastic Industry, 日本长野)制备测试样品,注射条件为:喷嘴温度170℃,注射速度17.6 mm/s,模具温度40℃,冷却时间40 s。为便于比较,在相同条件下制备纯PLA样品。含5wt%、10wt%、15wt%和20wt%EPO的PEPO/PLA共混物分别简写为5wt%PEPO/PLA、10wt%PEPO/PLA、15wt%PEPO/PLA和20wt%PEPO/PLA。

1.3 测试与表征

EPO的化学结构采用NMR和ATR-FTIR进行表征。¹H和¹³C NMR测试采用Avance III 400 WB (Bruker, BioSpin, 瑞士Fallanden)核磁共振仪进行,溶剂为CDCl₃。ATR-FTIR测试采用Nicolet iN10红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)进行,试样扫描次数为64次,扫描区域为4 000~600 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。PLA的分子量采用PL-GPC 220凝胶渗透色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)进行测试,测试过程为:将共混物中的PLA溶于四氢呋喃中,过滤除去交联的PEPO,浓度为2 mg/mL,流动相为四氢呋喃,流速为0.6 mL/min。

共混物的拉伸性能根据标准ASTM D638—2010^[22]进行测试,哑铃型样品长度为80 mm、厚度为2 mm、宽度为10 mm、窄边宽度为5 mm;共混物的弯曲性能根据标准ASTM D 790—2010^[23]进行测试,矩形样品长度为80 mm、厚度为2 mm、宽度为10 mm;拉伸与弯曲试验机速率均为10 mm/min。测试在Instron 3360 万能材料试验机(美国麻省)上进行。共混物的冲击强度依据标准ISO 179—2010^[24]进行测试,测试在PTM1400 摆锤冲击试验机(深圳新三思)上进行,无缺口矩形样品长度为80 mm、厚度为2 mm、宽度为10 mm。以上每组试样重复5次,结果取平均值。

EPO的阳离子固化行为和共混物的熔融与结晶行为采用DSC-25差式扫描量热仪(美国Waltham公司)进行分析。测试过程为:将样品(约15 mg)置于加盖的标准陶瓷坩埚内,测试时氮气流速为30 mL/min,温度范围为25~250℃,

升温速率为10℃/min。共混物的玻璃化转变温度 T_g 、冷结晶峰 T_{cc} 和熔体峰温度 T_m 可从DSC曲线得到。PLA的结晶度 X_c 由下式计算得到^[25]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{100} \times x_{PLA}} 100 \quad (1)$$

其中: ΔH_m 和 ΔH_{cc} 分别为共混物的熔融和冷结晶焓(J/g); ΔH_{100} 为结晶PLA的理论熔融焓(93.6 J/g); x_{PLA} 为共混物中PLA的质量分数。

共混物的流变行为采用HAAKE MARS III(赛默飞世尔科技公司,德国)旋转流变仪进行测试,设备所用配件为C60/2° TiL锥形板,间隙为0.105 mm。测试采用动态扫描模式,频率范围为0.1~100 Hz,温度为190℃,振荡应变为1.0%。

DMA分析依据标准ASTM D5023—2007在DMA Q800动态热机械分析仪上进行,测试模式为三点弯曲。测试样品尺寸为55 mm × 10 mm × 2 mm,测试频率为1 Hz,升温速率为3℃/min,温度区间为25~90℃。

共混物的微观形貌采用JEOL JSM-7500F扫描电子显微镜(日本东京)进行观察,样品来自共混物拉伸断面和液氮低温冷却的脆断断面,测试加速电压为4.0 kV。测试前,样品测试面镀一层8~10 nm金膜。

2 结果与讨论

2.1 EPO的化学结构

采用过氧酸法合成EPO的FTIR图谱如图1所示。PO的FTIR图谱中3 008 cm⁻¹处的吸收峰主要来源于不饱和脂肪酸链C=C双键上C—H的伸缩

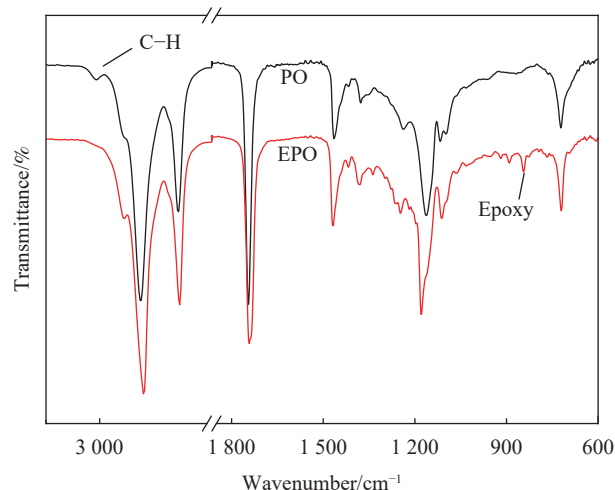


图1 棕榈油(PO)和环氧棕榈油(EPO)的ATR-FTIR图谱

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of palm oil (PO) and epoxidized palm oil (EPO)

振动, 该吸收峰在 EPO 图谱中消失, 同时 834 cm^{-1} 处出现环氧基的不对称伸缩振动峰, 说明棕榈油经环氧化后得到 EPO。NMR 图谱进一步证实了 EPO 的化学结构。由图 2(a) 可见, 氢谱主要特征峰为 0.90×10^{-6} ($-\text{CH}_3$)、 $1.28\times 10^{-6}\sim 1.60\times 10^{-6}$ ($-\text{CH}_2-$)、 $2.31\times 10^{-6}\sim 2.35\times 10^{-6}$ ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$)、 2.92×10^{-6} (环氧 CH)、 $4.14\times 10^{-6}\sim 4.34\times 10^{-6}$ ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) 和 $5.26\times 10^{-6}\sim 5.31\times 10^{-6}$ (甘油分子中心 C)。由图 2(b) 可见, 碳谱主要特征峰为: 14.12×10^{-6} ($-\text{CH}_3$)、 $22.67\times 10^{-6}\sim 34.17\times 10^{-6}$ ($-\text{CH}_2-$)、 57.16×10^{-6} (环 氧

C)、 62.08×10^{-6} ($-\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$)、 68.92×10^{-6} (甘油分子中心 C) 和 $172.81\times 10^{-6}\sim 173.30\times 10^{-6}$ ($-\text{CO}-$)。

2.2 EPO 与 PLA 的动态交联机制

在 PLA 与 EPO 的高温熔融混合过程中, 阳离子引发剂 $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$ 引发 EPO 自聚, 在 PLA 基体中形成稳定的 PEPO 相 (图 3)。如图 3(b) 所示, $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$ 受热分解的质子会攻击 EPO 的环氧基团使其开环, 从而引发 EPO 进行阳离子自聚。理论上发生的反应有: 一是新生成的 $-\text{OH}$ 作为环氧基团的开环剂, 进一步促进 EPO 分子自聚, 该过

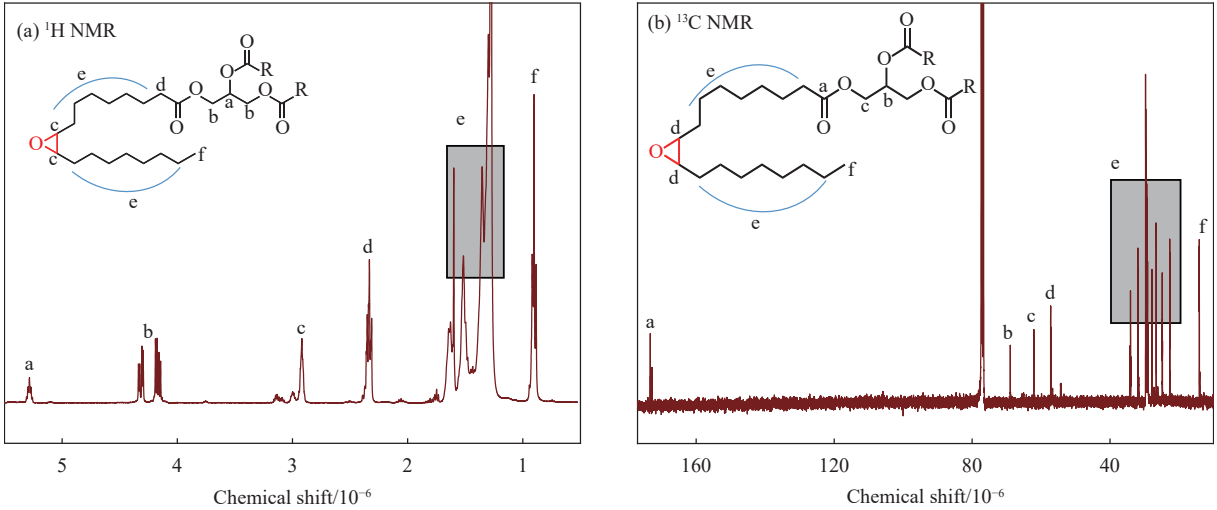


图 2 EPO 的 ^1H NMR (a) 和 ^{13}C NMR (b) 图谱
Fig. 2 ^1H NMR (a) and ^{13}C NMR (b) spectra of EPO

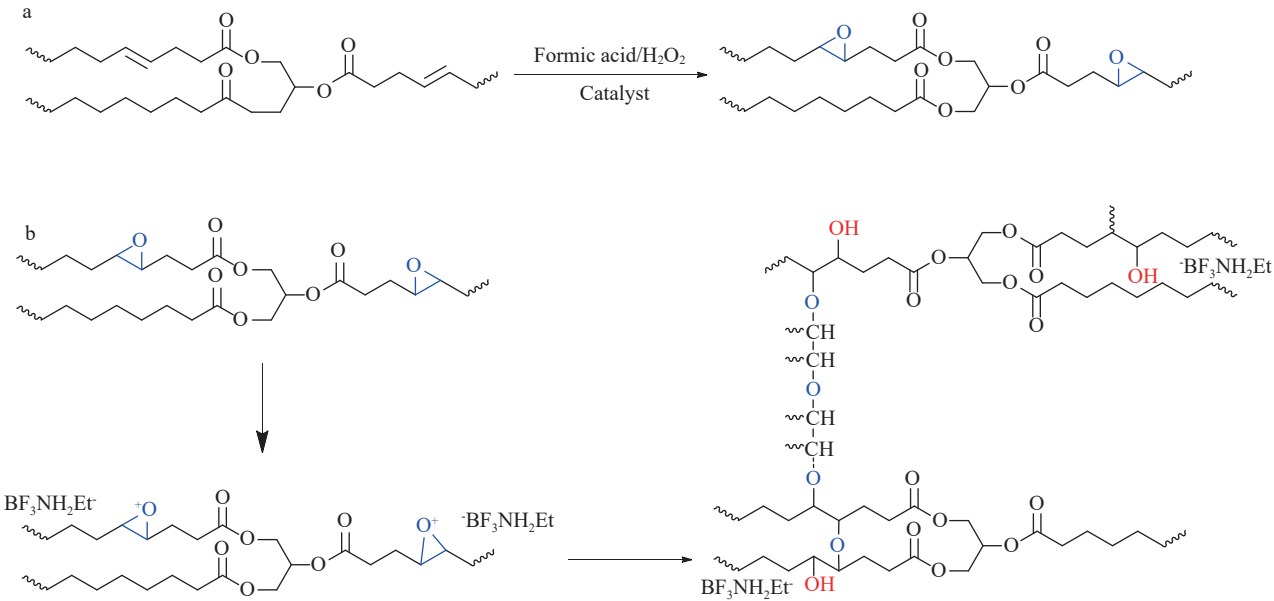


图 3 (a) 过氧酸法合成 EPO 路线; (b) $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$ 引发 EPO 的阳离子聚合
Fig. 3 (a) Synthesis of EPO by peroxylation; (b) Proposed cationic polymerization of EPO initiated by $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$

程可发生在分子内和分子间；二是 EPO 的环氧环在高温下与 PLA 末端的 —OH 或 —COOH 发生反应^[26]，这有助于改善 PEPO 相与 PLA 基体间的界面结合。采用 DSC 监测 EPO 的阳离子聚合过程(图 4(a))，可见其 DSC 曲线上有一个明显的放热峰，峰值为 144℃，这对应于 EPO 在阳离子催化

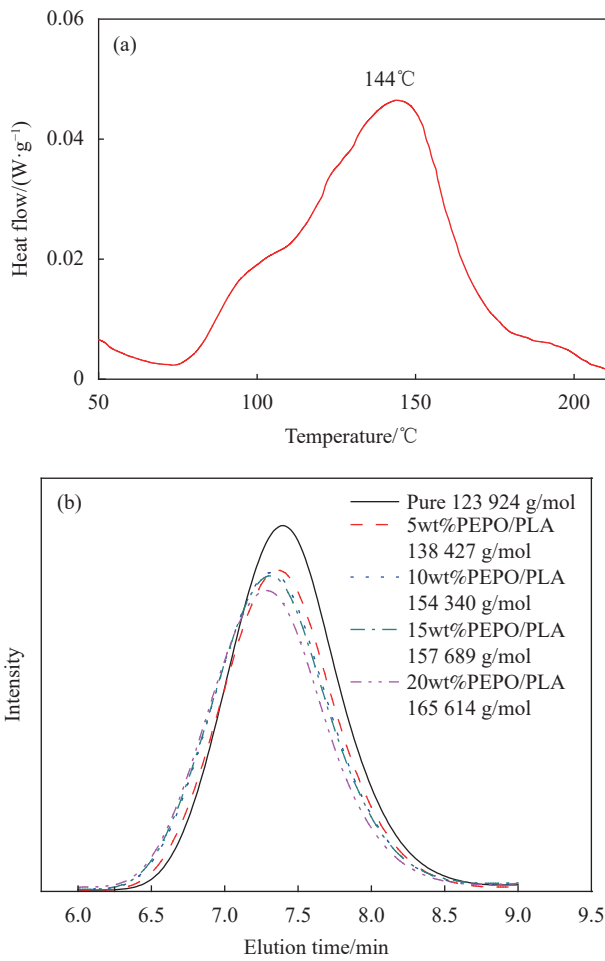


图 4 EPO 阳离子聚合过程的 DSC 曲线 (a)、聚环氧棕榈油 (PEPO)/聚乳酸 (PLA) 中 PLA 的 GPC 曲线 (b)

Fig. 4 DSC curve of cationic polymerization of EPO (a) and GPC profiles of poly(lactic acid) (PLA) dissolved from poly(epoxidized palm oil) (PEPO)/PLA blends (b)

作用下进行的自聚反应。由于加工温度 (180℃) 远高于这一聚合温度，因此 EPO 的自聚及其与 PLA 的反应可在熔融共混过程中发生。为验证 PEPO 相与 PLA 可能的交联反应，通过共混物中 PLA 的 GPC 分析(图 4(b)) 结果发现，随着 EPO 用量的增加，PLA 的重均相对分子量显著增加，说明 EPO 与 PLA 发生反应，使其部分交联，从而分子量增大。

2.3 PEPO/PLA 共混物的熔融结晶行为

在 PEPO/PLA 共混物的 DSC 曲线(图 5)中可观察到 3 个热转变区域，分别是玻璃化转变、冷结晶转变及熔融过程，其温度对应于玻璃化转变温度 T_g 、冷结晶温度 T_{cc} 和熔融温度 T_m (图 5 和表 1)。

纯 PLA 的 3 个转变温度 T_g 、 T_{cc} 和 T_m 分别为 66.9℃、103.3℃ 和 172.4℃。与纯 PLA 相比，PEPO/PLA 共混物的 T_{cc} 更低 (96.4~99.8℃)，表明 PLA 的结晶速率显著提高。一方面，低分子量的 EPO 在 PLA 基体内扩散后，以 PEPO 的形式存在于 PLA 分子链中，起到增塑作用而增加分子链的运动能力；另一方面，微米尺度的 PEPO 颗粒具

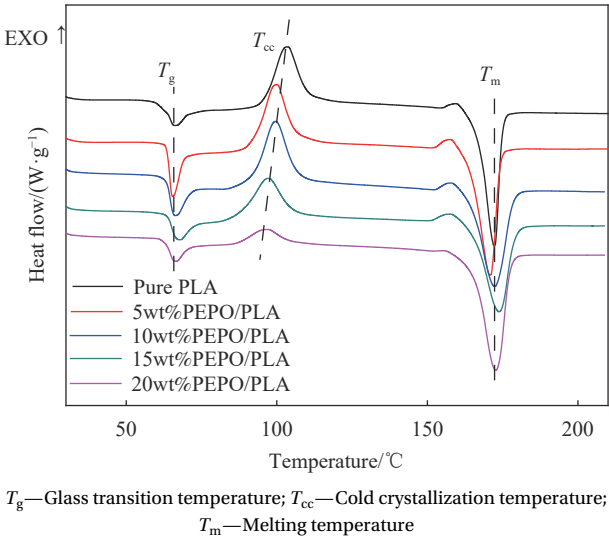


图 5 PEPO/PLA 共混物的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of PEPO/PLA blends

表 1 PEPO/PLA 共混物的 DSC 分析结果

Table 1 DSC results of PEPO/PLA blends

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
Pure PLA	66.9	103.3	172.4	28.9	31.8	3.1
5wt%PEPO/PLA	66.8	99.8	171.5	25.2	35.7	11.8
10wt%PEPO/PLA	66.3	99.1	172.1	24.8	36.7	14.1
15wt%PEPO/PLA	66.2	97.0	173.4	20.3	34.7	18.2
20wt%PEPO/PLA	65.9	96.4	172.3	7.6	36.1	38.1

Notes: ΔH_{cc} —Cold crystallization enthalpy; ΔH_m —Melting of the blend; X_c —Crystallinity.

有一定的成核作用, 可为 PLA 的结晶提供额外的非均相成核位点, 这两个作用均可增加 PLA 的结晶速率。随着 PEPO 含量的增加, 共混物的 T_{cc} 显著降低, 但其冷结晶焓 ΔH_{cc} 从 28.9 J/g 降至 7.6 J/g, 这是由于共混物中 PLA 组分含量降低所致。与 PLA 相比, 由于 PEPO 的异相成核作用, 共混物 5wt%PEPO/PLA 的熔融焓 ΔH_m 显著提高, 与其结晶度 X_c 从 3.1% 提高到 11.8% 的情形对应。随着 PEPO 用量从 5wt% 增加到 20wt%, 共混体系的 X_c 从 11.8% 增加到 38.1%。另一方面, 共混物的 T_g 比纯 PLA 的略有降低, 这是由于 PEPO 存在于 PLA 分子链之间, 增加了聚合物链之间的距离, 从而增加了分子链在较低温度下的运动自由体积^[27]。

2.4 PEPO/PLA 共混物的流变行为

PEPO/PLA 共混物在 190℃ 时随频率变化的流变性能如图 6 所示。共混物的复数黏度 $|\eta^*|$ 随频率的变化关系揭示了 PEPO 含量对共混物黏度和剪

切变稀行为的影响(图 6(a))。在低频率时, 共混体系的 $|\eta^*|$ 随 PEPO 含量的增加而增加; 在中频范围内, 纯 PLA 和共混物的 $|\eta^*|$ 存在明显的牛顿平台, 但在高频区域显著下降, 表明共混物随频率变化从牛顿流体特征到非牛顿流体特征的转变; 这与蓖麻油基聚氨酯和 PLA 共混物的行为类似^[21]。在全频率范围内, 随着 PEPO 用量的增加, 共混体系的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 均有增加趋势(图 6(c))。 G' 的增加表明材料在熔融状态下的弹性增强, 而 G'' 的增加表明分子链移动能力降低。PLA 基体中共混的 PEPO 是一种具有三维网络的交联聚合物, 这种三维网络可与 PLA 分子链形成缠绕使分子链冻结, 从而限制 PLA 分子链的流动性。从共混物的相角 δ 随频率的变化(图 6(b))可知, 纯 PLA、5wt%PEPO/PLA 和 10wt%PEPO/PLA 的 δ 值均随着频率的增加呈快速下降趋势, 呈现典型液态材料的行为特征; 进一步增加 PEPO 含

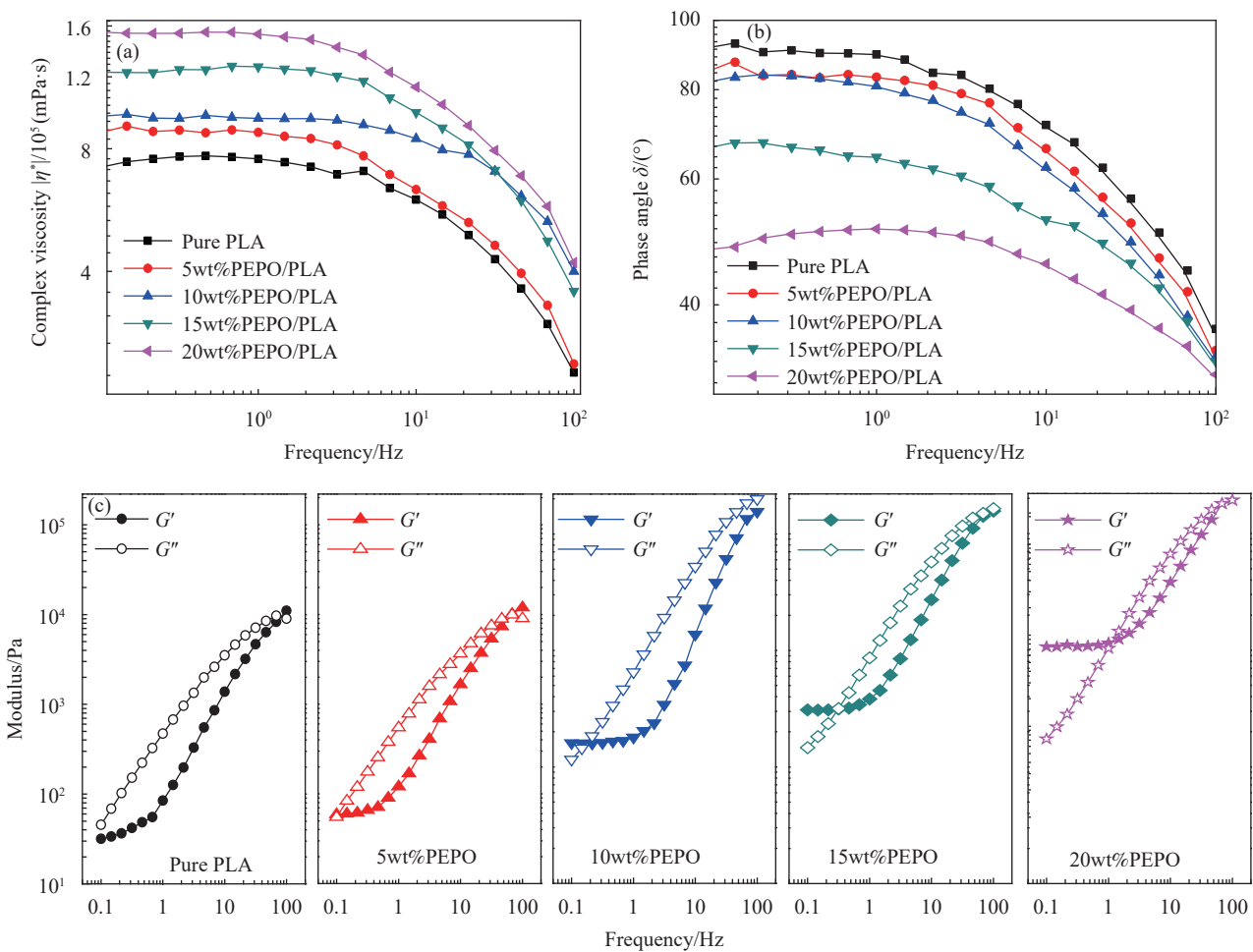


图 6 190℃ 时 PEPO/PLA 共混物的复数黏度 (a)、相角 δ (b)、弹性模量和损耗模量 (c) 随频率的函数关系

Fig. 6 Complex viscosity (a), phase angle δ (b), elasticity modulus and loss modulus (c) vs. frequency of PEPO/PLA blends at 190 °C

量导致共混物的 δ 值在全频率范围内不断减小, 但当 PEPO 含量增加到 20wt% 时, 共混物的 δ 值与频率的相关性变小, 表明共混物的行为由液态向凝胶态转变, 表现出类固体的行为^[28]。

2.5 PEPO/PLA 共混物的动态力学性能

PEPO/PLA 共混物的储能模量 E' 和阻尼参数 $\tan\delta$ 可通过 DMA 分析得到。由图 7(a) 可见, 所有共混物的 E' 曲线呈相同趋势, 即从室温到 55℃ 出现一个平坦平台, 随后在 55~70℃ 区域急剧下降, 这属于高分子材料的玻璃化转变行为。与 PLA 相比, 共混物在室温下的 E' 从 2.78 GPa 下降到 1.65~2.33 GPa, 这主要是由于 PEPO 长脂肪酸链导致的低模量所致(表 2)。同时, PEPO 相与 PLA 基体具有良好的界面相容性, 可能会破坏 PLA 分子在非晶态区域的致密排列, 导致共混物的 E' 显著降低^[29]。混合物的 $\tan\delta$ 曲线反映了材料

表 2 PEPO/PLA 共混物的 DMA 测试结果

Table 2 DMA results of PEPO/PLA blends

Samples	E' at 25℃/GPa	T_g /℃
Pure PLA	2.78	68.2
5wt%PEPO/PLA	2.33	67.4
10wt%PEPO/PLA	2.21	66.7
15wt%PEPO/PLA	2.06	66.2
20wt%PEPO/PLA	1.65	65.8

Note: E' —Storage modulus.

的能量耗散能力和玻璃化转变行为。由图 7(b) 可见, 纯 PLA 的 $\tan\delta$ 峰尖锐, 而共混体系的 $\tan\delta$ 峰高度显著降低, 且宽度较大, 表明材料具有更好的阻尼性能, 这与 PEPO 中大量的脂肪酸长链有关。随着温度的升高, 长脂肪酸链易移动和伸展, 分子间弛豫阻力增大, 因此增加了聚合物链间的摩擦。 $\tan\delta$ 峰处的温度通常对应为材料的 T_g , 纯 PLA 在 68℃ 时表现出玻璃化转变; 加入 PEPO 相后, 由于其含有柔软分子链, 共混物的玻璃化转变温度显著降低, 这与 DSC 测试的 T_g 结果变化情况一致(表 2)。

2.6 PEPO/PLA 共混物的力学性能

PEPO/PLA 共混物的拉伸应力-应变曲线如图 8(a) 所示。纯 PLA 显示典型的脆性断裂行为, 而所有 PEPO/PLA 共混物均表现出明显的延性特征, 即随着 PEPO 含量的增加, 其断裂延伸率显著增加。共混物的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和拉伸韧性(应力-应变曲线面积)如图 8(b)~图 8(d) 所示。刚性 PLA 具有较高的拉伸强度(63.2 MPa)和拉伸模量(1.5 GPa), 但断裂伸长率(10%)和拉伸韧性(4.7 MJ/m³)低。与纯 PLA 相比, 15wt%PEPO/PLA 共混物的断裂伸长率和拉伸韧性分别提高至 43% 和 16.1 MJ/m³; 进一步增加 PEPO 的掺量到 20wt%, 共混物断裂伸长率和拉伸韧性分别提高到 100% 和 30.4 MJ/m³, 其分别为纯 PLA 的 10 倍和 6.5 倍。EPO 的阳离子聚合可在 PLA 中形成稳定的橡胶相, 通过 PEPO 的羟基和 PLA 的羧基反应, 橡胶相可与 PLA 基体形成良好的界面结合。然而, 由于 PEPO 的刚性相对较低, 共混物的拉伸强度和弯曲强度均有所降低。同时, 添加的 PEPO 可能会扩散到 PLA 无定形区, 并通过共价键、氢键和范德华力等与 PLA 分子链段产生作用, 破坏 PLA 分子链间的相互作用, 降低 PLA 的分子密度, 导致其拉伸强度和弯曲强度显著降低^[30]。此外, 与纯 PLA(20.4 kJ/m²)

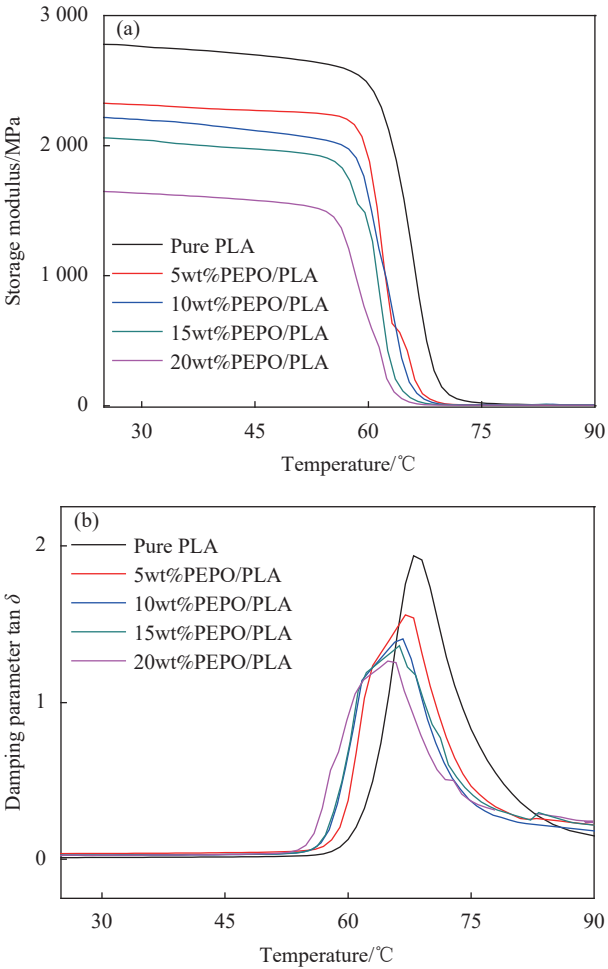


图 7 PEPO/PLA 共混物的 DMA 曲线: (a) 储能模量; (b) 阻尼参数

Fig. 7 DMA curves of PEPO/PLA blends: (a) Storage modulus; (b) Damping parameter

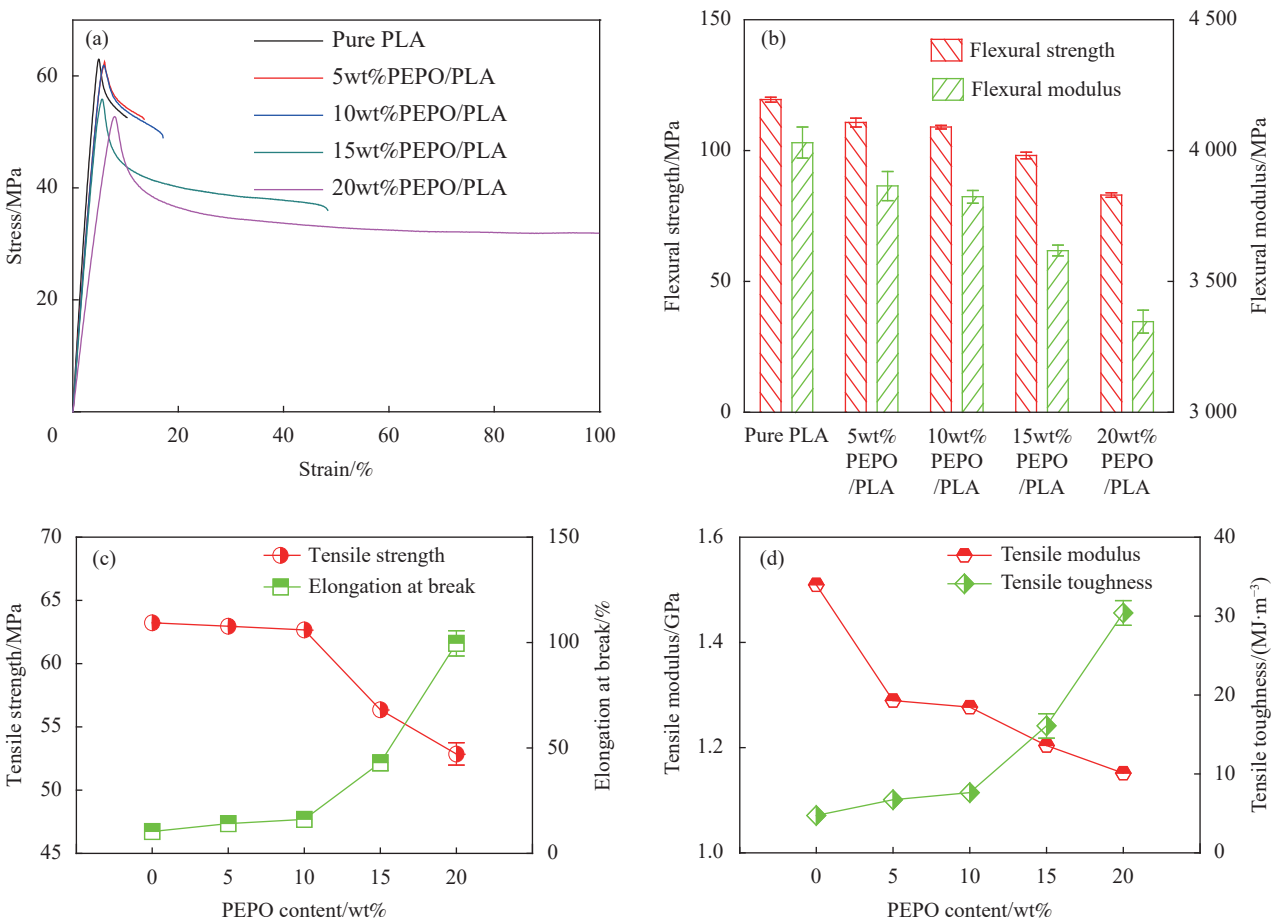


图 8 PEPO/PLA 共混物拉伸应力-应变 (a)、弯曲强度和模量 (b)、拉伸强度和断裂伸长率 (c)、拉伸模量和拉伸韧性 (d)

Fig. 8 Tensile stress-strain (a), flexural strength and modulus (b), tensile strength and fracture elongation (c) and tensile modulus and toughness of PEPO/PLA blends (d)

相比，共混物 15wt%PEPO/PLA 的冲击强度为 27.0 kJ/m²，说明 PEPO 的引入可显著增加 PLA 的冲击韧性。

2.7 PEPO/PLA 共混物的界面形貌

PEPO/PLA 共混物的低温脆断面形貌如图 9 所示。纯 PLA 断面为光滑平面(图 9(a))。随着 PEPO 用量的增多，共混物的断面出现颗粒状孔洞，且孔径逐渐增大，数目增多，形态较粗糙，有明显的相分离现象，这是共混物中分散的 PEPO 相所致(图 9(b)~图 9(e))。从 10wt%PEPO/PLA 的断面可以观察到，PEPO 相均匀分布在 PLA 基体中，表明双螺杆混炼工艺可使 PEPO 和 PLA 有效共混。随着 PEPO 用量从 10wt% 增加到 20wt%，分散相的尺寸显著增大；在 15wt%PEPO/PLA 和 20wt%PEPO/PLA 的表面出现明显的 PEPO 相聚集区，这是由于过多 PEPO 相的聚集所致。放大后的 SEM 图像显示(图 9(f))，20wt%PEPO/PLA 共混物中 PEPO 与 PLA 的界面较为模糊，这是由于 PEPO 的羟基

在高温下与 PLA 末端的羧基发生反应，提高了 PEPO 与 PLA 基体间界面结合力。

为揭示 PEPO 相在 PLA 基体的增韧机制，通过 SEM 观察共混物拉伸断裂面的形貌(图 10)。脆性的 PLA 在断裂表面平整光滑，显示典型的脆断特征，无塑性形变(图 10(a))。随着 PEPO 用量增多，共混物均呈现为增多的拉丝断面(图 10(b)~图 10(e))，表明发生了典型的塑性形变，这是其断裂伸长率和拉伸韧性高的主要原因。当共混物受到拉伸载荷时，应力高于两相之间的界面结合力，分散的 PEPO 相与 PLA 基体发生脱粘，橡胶状颗粒的脱粘会引起剪切屈服而产生空腔，导致基体产生较大的塑性形变^[21]。当 PEPO 用量达到 15wt% 时，已经有局部的小空腔出现，当继续增加用量到 20wt% 时，出现了比 15wt%PEPO/PLA 更大的空腔，大量丝状物被拉出基体(图 10(f))。当 20wt%PEPO/PLA 混合物发生形变时，每一个 PEPO 颗粒在 PLA 基体表面承受载荷，大量的

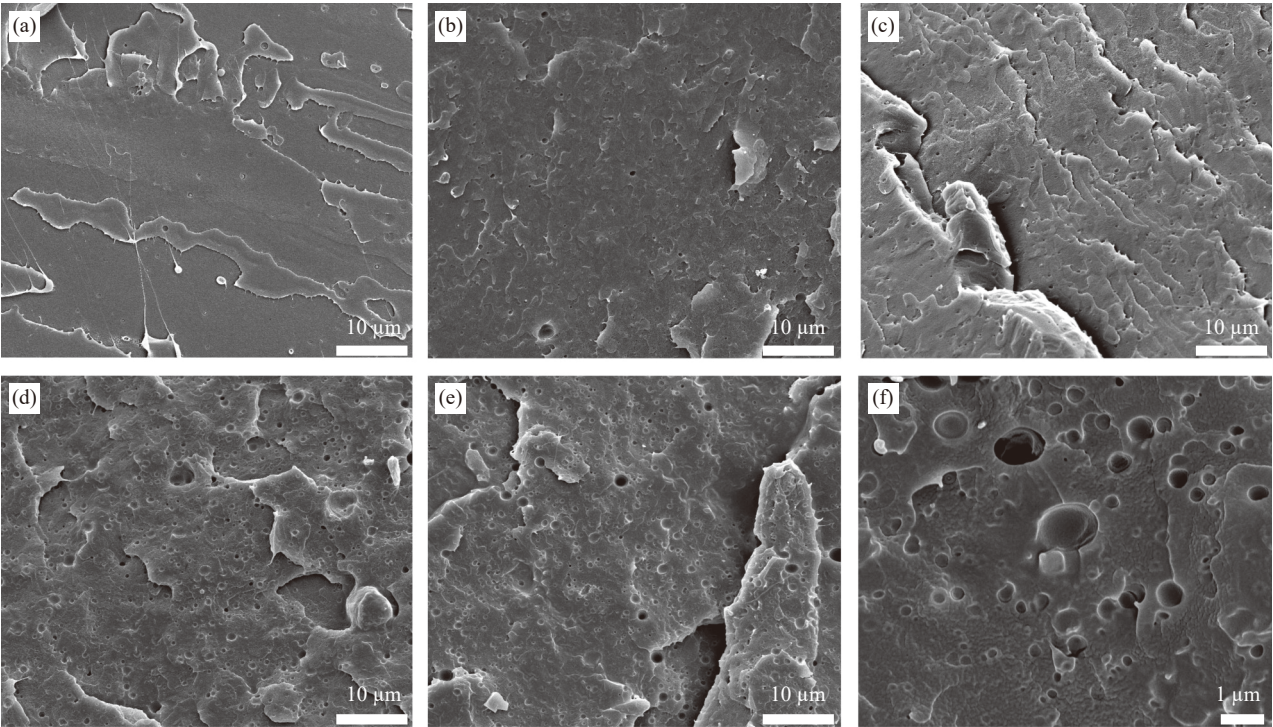


图 9 PLA (a)、5wt%PEPO/PLA (b)、10wt%PEPO/PLA (c)、15wt%PEPO/PLA (d)、20wt%PEPO/PLA (e) 和高倍数 (×20 000)20wt%PEPO/PLA 低温断面 (f) 的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of cryo-fractured surfaces of PLA (a), 5wt%PEPO/PLA (b), 10wt%PEPO/PLA (c), 15wt%PEPO/PLA (d), 20wt%PEPO/PLA (e), and 20wt%PEPO/PLA with higher magnification (×20 000) (f)

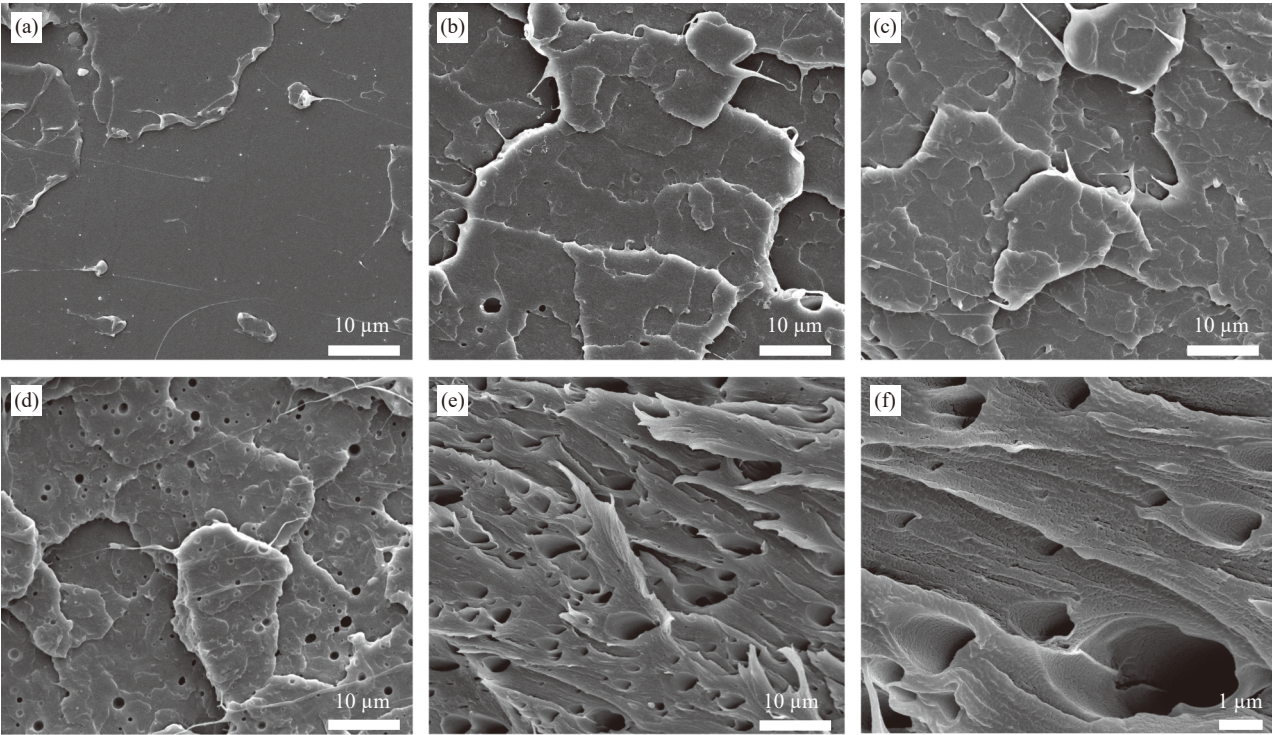


图 10 PLA (a)、5wt%PEPO/PLA (b)、10wt%PEPO/PLA (c)、15wt%PEPO/PLA (d)、20wt%PEPO/PLA (e) 和高倍数 (×20 000)20wt%PEPO/PLA 拉伸断面 (f) 的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of tensile-fractured surfaces of PLA (a), 5wt%PEPO/PLA (b), 10wt%PEPO/PLA (c), 15wt%PEPO/PLA (d), 20wt%PEPO/PLA (e), and 20wt%PEPO/PLA with higher magnification (×20 000) (f)

PEPO 相颗粒被拉出产生形变, 导致共混物的塑性形变能力提升。这与随 PEPO 用量的增加, 共混物的断裂伸长率和拉伸韧性增加的实验结果是一致的。

3 结论

以三氟化硼乙胺络合物 ($\text{BF}_3\text{NH}_2\text{Et}$) 为阳离子引发剂, 诱导环氧棕榈油 (EPO) 与聚乳酸 (PLA) 基体在熔融混合的过程中发生自聚, 成功制备了生物基高韧性的聚环氧棕榈油 (PEPO)/PLA 共混物。研究结论有:

(1) 引入的 EPO 能在 PLA 基体上形成分散的 PEPO 橡胶相, 并与 PLA 基体形成良好的界面结合, 提高了 PEPO 对 PLA 的增韧效率;

(2) 通过改变 PEPO 的掺量可调整共混物的拉伸性能; 随着 PEPO 的掺量增加, 共混物的断裂伸长率和拉伸韧性也随之显著增加; 当 PEPO 含量为 20% 时, 其断裂伸长率 (100%) 和拉伸韧性 (30.42 MJ/m^3) 最高, 这与共混物在拉伸过程中形成的大尺寸空腔有关。与纯 PLA 相比, 共混物的玻璃化转变温度略微降低, 但由于 PEPO 在非均相中的成核作用, PLA 的结晶度显著提高。

综上所述, 本文利用量大价廉的生物质资源——棕榈油, 通过动态硫化技术实现了 EPO 与 PLA 基体的原位交联, 显著提高了 PLA 的韧性。

参考文献:

- [1] 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, 2020, 38(8): 2536-2546.
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, 2020, 38(8): 2536-2546(in Chinese).
- [2] 黄海超, 宋国林, 唐国翌, 等. 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[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 563-571.
HUANG Haichao, SONG Guolin, TANG Guoyi, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) melt-blown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 563-571(in Chinese).
- [3] WU B, ZENG Q, NIU D, et al. Design of supertoughened and heat-resistant PLLA/elastomer blends by controlling the distribution of stereocomplex crystallites and the morphology[J]. Macromolecules, 2019, 52(3): 1092-1103.
- [4] LIU H, CHEN N, SHAN P, et al. Toward fully bio-based and supertough PLA blends via in situ formation of cross-linked biopolyamide continuity network[J]. Macromolecules, 2019, 52(21): 8415-8429.
- [5] QUILES-CARRILLO L, BLANES-MARTINEZ M M, MONTANES N, et al. Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil[J]. European Polymer Journal, 2018, 98: 402-410.
- [6] QUILES-CARRILLO L, DUART S, MONTANES N, et al. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil[J]. Materials and Design, 2018, 140: 54-63.
- [7] QUILES-CARRILLO L, MONTANES N, SAMMON C, et al. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 111: 878-888.
- [8] https://www.sohu.com/a/365530288_473133. 中国棕榈油行业市场需求与投资规划分析报告[R]. 前瞻产业研究院, 2019.
https://www.sohu.com/a/365530288_473133. Analysis report on market demand and investment planning of Chinese palm oil industry [R]. Foreview Industry Research Institute, 2019 (in Chinese).
- [9] 马传国, 郭瑞华, 张科红. 过氧甲酸法环氧棕榈油的制备研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(12): 57-61.
MA Chuanguo, GUO Ruihua, ZHANG Kehong. Preparation of epoxy palm oil by peroxyformic acid method[J]. China Oils and Fats, 2009, 34(12): 57-61(in Chinese).
- [10] TAN S, CHOW W. Thermal properties, fracture toughness and water absorption of epoxy-palm oil blends[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(9): 900-907.
- [11] ALTUNAI F I, PRATTARIN V, WILLIAMS R J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidized soybean oil by an aqueous citric acid solution[J]. Green Chemistry, 2013, 15(12): 3360-3366.
- [12] AL-MULLA E A J, YUNUS W M Z W, IBRAHIM N A B, et al. Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid)[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(7): 1942-1946.
- [13] VIJAYARAJAN S, SELKE S E, MATUANA L M. Continuous blending approach in the manufacture of epoxidized soybean-plasticized poly (lactic acid) sheets and films[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(5): 622-630.
- [14] FERRI J, GARCIA-GARCIA D, SANCHEZ-NACHER L, et al. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch

- (PLA-TPS) blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 60-68.
- [15] CARBONELL-VERDU A, GARCIA-GARCIA D, DOMINICI F, et al. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 91: 248-259.
- [16] FERRI J M, SAMPER M D, GARCÍA-SANOQUERA D, et al. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(11): 5356-5366.
- [17] MAUCK S C, WANG S, DING W, et al. Biorenewable tough blends of polylactide and acrylated epoxidized soybean oil compatibilized by a polylactide star polymer[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1605-1615.
- [18] CHEN Y, YUAN D, XU C. Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(6): 3811-3816.
- [19] LIU W, QIU J, ZHU L, et al. Tannic acid-induced crosslinking of epoxidized soybean oil for toughening poly(lactic acid) via dynamic vulcanization[J]. *Polymer*, 2018, 148: 109-118.
- [20] ZHAO T H, YUAN W Q, LI Y D, et al. Relating chemical structure to toughness via morphology control in fully sustainable sebacic acid cured epoxidized soybean oil toughened polylactide blends[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 2027-2037.
- [21] ZHAO T H, HE Y, LI Y D, et al. Dynamic vulcanization of castor oil in a polylactide matrix for toughening[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 79542-79553.
- [22] ASTM. Standard test method for tensile properties of plastics: ASTM D638—2010[S]. West Conshohocken: ASTM, 2010.
- [23] ASTM. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials: ASTM D790—2010[S]. West Conshohocken: ASTM, 2010.
- [24] ISO. Plastics—Determination of charpy impact properties—Part 1: Non-instrument impact test: ISO 179—2010[S]. Geneva: ISO, 2010.
- [25] WANG L, LEE R E, WANG G, et al. Use of stereocomplex crystallites for fully-biobased microcellular low density poly (lactic acid) foams for green packaging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1151-1162.
- [26] CHIENG B W, IBRAHIM N A, THEN Y Y, et al. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties[J]. *Molecules*, 2014, 19(10): 16024-16038.
- [27] CARBONELL-VERDU A, SAMPER M D, GARCÍA-GARCÍA D, et al. Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid)[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 104: 278-286.
- [28] FANG H G, JIANG F, WU Q, et al. Supertough polylactide materials prepared through in situ reactive blending with PEG-based diacrylate monomer[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(16): 13552-13563.
- [29] MENG X, BOCHAROVA V, TEKINALP H, et al. Toughening of nanocellulose/PLA composites via bio-epoxy interaction: Mechanistic study[J]. *Materials and Design*, 2018, 139: 188-197.
- [30] QIAN S, ZHANG H, YAO W, et al. Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 133: 203-209.