

http://pmse.scu.edu.cn

## 口模拉伸制备高性能聚乳酸/聚己内酯复合材料

唐洪<sup>1</sup>, 范冰<sup>2</sup>, 蓝滨<sup>1</sup>, 罗颀怀<sup>1</sup>, 杨其<sup>1</sup>

(1.四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065; 2.四川大学青岛研究院,山东 青岛 266220)

**摘要:** 选用可降解的聚己内酯(PCL)改善聚乳酸(PLA)材料的韧性,并通过口模拉伸制备了同时增强增韧的高取向PLA/PCL复合材料;研究了不同PCL含量及口模拉伸引入的苛刻外场对共混物结构与性能的影响。扫描电镜分析结果表明,分散相PCL在强烈拉伸场的作用下,呈纤维状分布在PLA基体之中;两相界面接触面积增加,界面作用增强。力学性能测试结果表明,在提高PLA韧性的同时极大地增强了PLA复合材料的强度;拉伸后的样品强度远高于未拉伸的样品;当PCL质量分数为10%时,复合材料经口模拉伸之后其拉伸强度和模量达到了168.3 MPa和5488.4 MPa,相比纯PLA分别提升了280%和249.4%;断裂伸长率达到了34%,提升了500%。

**关键词:** 口模拉伸;聚乳酸;聚己内酯;增强增韧

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)05-000

在生物基可解聚合物中,聚乳酸(PLA)由于其可降解性,有希望作为常规石油基聚合物的替代品<sup>[1]</sup>。然而,其分子链刚性结构导致材料脆性、高温加工出现的热分解等问题极大地限制了PLA材料大规模的商业应用<sup>[2]</sup>。与具有良好延展性的可降解聚合物如聚己内酯(PCL)<sup>[3]</sup>、聚丁二酸丁二酯(PBS)<sup>[4]</sup>等共混可以有效改善PLA材料的固有脆性。其中,聚己内酯(PCL)具有较高的断裂伸长率,将PLA与PCL共混,可以使复合材料的韧性指标得到大幅度的提升;但由于PCL拉伸强度较低,简单共混制的PLA/PCL材料的拉伸模量降低。如Ostafinska等<sup>[5]</sup>将PCL引入PLA中,PCL质量分数为20%时,复合材料的断裂伸长率增加到160%,但拉伸模量降低到1100 MPa。

为了有效解决简单共混导致的复合材料强度降低的问题,笔者自制了具有强烈拉伸力场的口模拉伸装置<sup>[6]</sup>。口模拉伸是一种有效的制备原纤化自增强材料的加工方式,在拉伸过程中分子链沿拉伸方向有序排列,能够极大地增强材料的力学性能;同时,口模拉伸的加工温度区间( $T_g-T_m$ )能有效避免聚合物在高温下的分子链松弛和热分解。吴萍萍

等<sup>[6]</sup>用口模拉伸制备了增强增韧的PP材料,其强度、模量最大值分别达到241.93 MPa和3.57 GPa。

本工作的主要目的是通过实验室自制的口模拉伸装置制备刚-韧平衡的PLA/PCL复合材料。通过将PCL增韧与口模拉伸工艺引入的强烈外场相耦合,获得同时增强和增韧的PLA复合材料;为PLA的改性提供新的途径,进而拓展PLA材料的应用范围。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与仪器

PLLA: 4032D, 注塑级, 美国 Nature Works 公司; PCL: CAPA 6800, 商品级, 美国 Solvay 公司。

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械厂; 真空压膜机: FM 450, 北京富友马科技公司; 场发射扫描电子显微镜: Phenom Pro, 荷兰 Phenom-World.B.V 公司; 差示扫描量热仪: TA-Q20 型, 美国 TA 公司; 傅里叶变换红外光谱仪: NICOLET 6700 MAGNA; 万能拉伸试验机: Instron 4302, 美国 Instron 公司。

#### 1.2 试样制备

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0111

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 高等学校学科创新引智计划(B13040); 国家自然科学基金创新研究群体基金(51721091)

通讯联系人: 杨其, 主要从事聚合物合金化及功能化研究, E-mail: yangqi@scu.edu.cn

先将 PLA 和 PCL 分别置于 80 °C 和 40 °C 真空烘箱中干燥 12 h 去除水分; 然后将不同质量比(100/0, 90/10, 80/20, 70/30)的 PLA/PCL 熔融共混, 通过真空压膜机压制成功模拉伸样条型坯。未拉伸样条按照力学性能制样标准 GB/T1040-92 制样; 口模拉伸样条的制备条件为, 在 70 °C, 预热 3 min, 拉伸比 (DR) 固定为 4, 拉伸速率为 150 mm/min。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析:** 将共混物样品在液氮中沿拉伸方向淬断, 表面喷金, 在 10 kV 的加速电压下成像。

**1.3.2 差示扫描量热分析 (DSC):** 在氮气氛围中, 将样品以 10 °C/min 的升温速度从 40 °C 升到 200 °C, 得到一次 DSC 升温曲线; 等温 5 min 后; 以 5 °C/min 降温到 20 °C; 再以 10 °C/min 升温到 200 °C 得到二次 DSC 升温曲线。样品的结晶度通过式(1)进行计算

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\varphi \times \Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中:  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_{cc}$ ——PLA 加热过程中的熔融焓和冷结晶焓;  $\varphi$ ——共混物中 PLA 的质量分数;  $\Delta H_m^0$ ——100% 结晶的 PLA 的熔融焓, 为 93.7 J/g<sup>[7]</sup>。

**1.3.3 偏振红外分析:** 选择平行拉伸方向(0°)和垂直拉伸方向(90°)作为测试条件, 扫描次数 32 次, 扫描范围为 650 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>。可通过式(2)和式(3)计算的取向函数( $f$ )来定量表征聚合物的取向<sup>[8, 9]</sup>。

$$D = \frac{A}{A_{\perp}} \quad (2)$$

$$f = \frac{D-1}{D+1} \times \frac{2}{3\cos^2\theta-1} \quad (3)$$

式中:  $D$ ——红外二向色比;  $A$  和  $A_{\perp}$ ——分别代表

平行(0°)和垂直(90°)于纤维轴的特征吸收带强度;  $\theta$ ——过渡力矩矢量与链轴之间的夹角, 根据文献报道<sup>[10, 11]</sup>,  $\alpha$  晶对应 921 cm<sup>-1</sup> 的特征吸收带  $\theta=90^\circ$ , 非晶区对应的 955 cm<sup>-1</sup> 处特征吸收带  $\theta=4.27^\circ$ 。

**1.3.4 力学性能测试:** 参照测试标准 GB/T 1040-2018, 设定拉伸速度为 10 mm/min, 实验载荷 500 N, 每组样品测试 5 次计算平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PLA/PCL 共混物的形态特征

采用 SEM 直接观察 PLA/PCL 共混物断面的微观结构, 结果如 Fig. 1 所示。可以看到, 拉伸前, 纯 PLA 的拉伸断裂表面光滑, 无明显的丝状结构; 加入 PCL 后分散相以球状分散在 PLA 相中, 呈现明显的海岛结构; 随着 PCL 质量分数从 10% 增加到 30%, 分散相尺寸逐渐从 1  $\mu\text{m}$  增加到 3.4  $\mu\text{m}$ 。先前对 PLA/PCL 混合物的混溶性研究表明, PLA/PCL 混合物在一定温度范围内是不相容的, 这是由于 PCL 与 PLA 之间缺乏特定的相互作用, 导致共混物相容性较差<sup>[12]</sup>。

在强烈外力场的作用下, 拉伸后的样品两相界面变得模糊, PCL 分散相由球状转变为纤维状分散在 PLA 基体中。与未拉伸聚合物共混物中的球形分散相相比, 原纤化 PCL 相的长径比更大, 两相接触面积增加, 极大地增强了 PLA 基体与 PCL 分散相之间的应力传递, 有利于提高 PLA 共混物的力学性能。

### 2.2 PLA/PCL 共混物的结晶性能

为了突出拉伸外场和 PCL 对结晶行为的影响, 对第 1 次(拉伸后: 反映口模拉伸作用)和第 2 次(拉

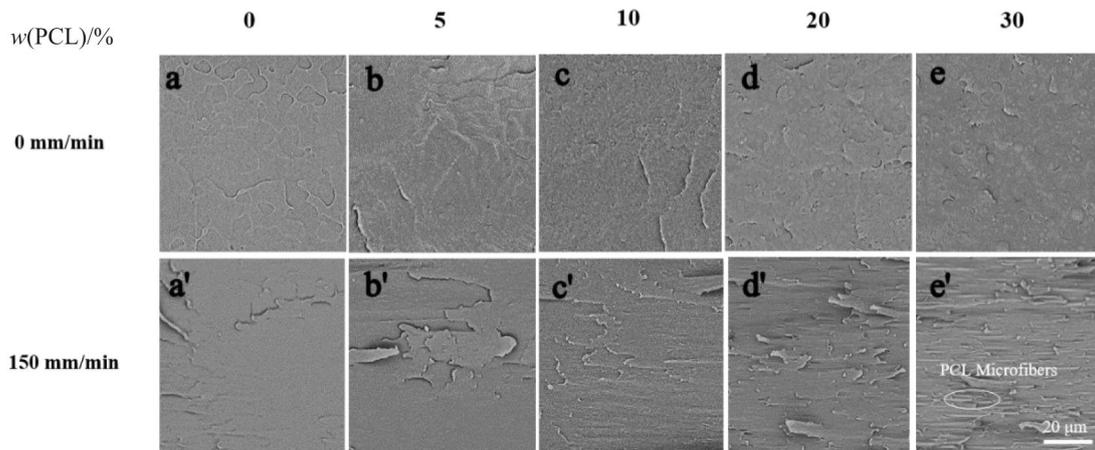


Fig. 1 SEM images of different PCL contents before and after die drawing

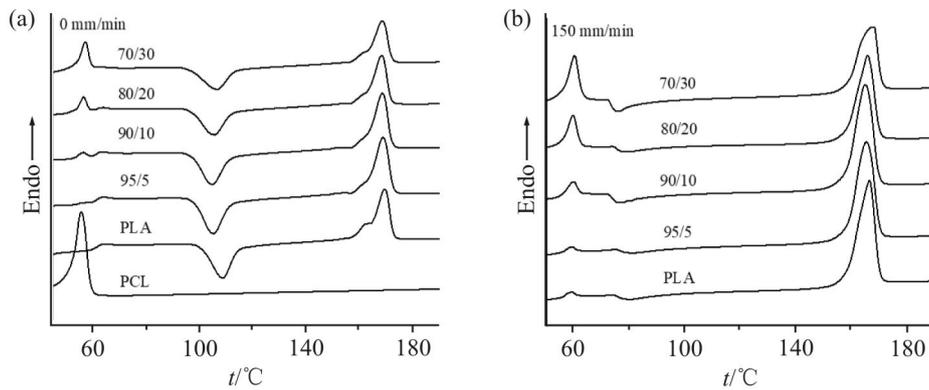


Fig. 2 DSC diagrams of different PCL contents  
(a): the second heating process; (b): the first heating process

伸前:反映PCL的作用)DSC升温曲线进行了测量和比较。从DSC的二次升温曲线图(Fig.2(a))可以看出,共混物相容性较差,由于组分之间的相互排斥作用,该体系表现出完全的相分离,每种组分都有其自己的熔融温度。第2次升温曲线中PLA的冷结晶温度随着PCL的添加量先减小后增加;这是因为当PLA中加入少量PCL时,口模拉伸苛刻的外力场可以使PLA分子链沿拉伸方向排列取向,促进分子链结构的有序化,进而促进PLA材料的结晶;而过量的PCL会限制PLA链的分子运动,终止PLA球晶的生长<sup>[13]</sup>。

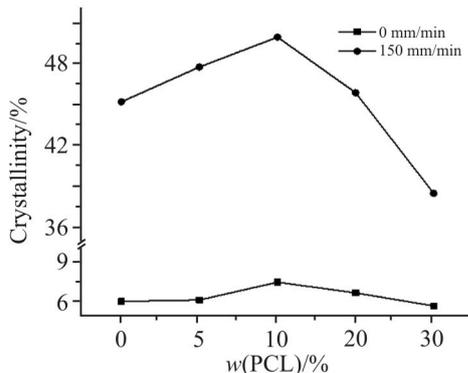


Fig. 3 Crystallinity diagram before and after die drawing

另外,从DSC第2次升温曲线可以看出,拉伸过后PLA材料的结晶度明显增大,而且拉伸之后几乎看不到PLA冷结晶峰;表明在口模拉伸拉应力的作用下,分子链有序排列,应力诱导PLA结晶现象明显,大大增加了PLA的结晶度和结晶完善程度。Kelnar等<sup>[14]</sup>在熔融拉伸PCL/PLA时,也观察到类似现象,拉伸作用极大提高了PLA和PCL的结晶度。由Fig. 3可知,在PCL的质量分数达到10%时,拉伸之后的样品结晶度达到50.05%,相较于未拉伸样品

(7.53%)提升了近7倍。

### 2.3 PLA/PCL共混物的取向结构

拉伸作用会让高聚物的分子链沿拉伸方向取向排列,为了准确表征口模拉伸PLA复合材料的取向状态,在偏振红外测试中选择合适的特征吸收带非常重要。据相关文献报道,与C-C主链伸缩振动相关的 $956\text{ cm}^{-1}$ 吸收带是对应于PLA非晶相的特征吸收带<sup>[15, 16]</sup>。另一方面, $921\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是具有 $10_3$ 螺旋构象的 $\alpha$ 晶体特征吸收带,归因于C-C主链伸缩振动模式和具有垂直二向色性的 $-\text{CH}_2$ 摇摆振动的耦合,显示垂直于链轴的过渡力矩<sup>[10]</sup>。因此,选用这2个特征谱带用于定量表征口模拉伸PLA复合材料的取向状态。

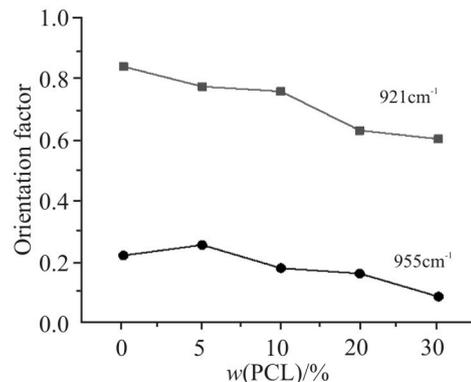


Fig. 4 Orientation factor coefficient of material after die drawing

从Fig. 4可以看出,所制备的口模拉伸复合材料晶相中的PLA链已经表现出非常高的取向程度,取向因子为0.608~0.846。非晶相中的PLA链也表现出一定程度的取向,反映出各向异性特征。但与晶区相比,非晶区PLA链的取向函数仅为0.18~0.26左右,远小于晶相PLA链的取向。同时注意到,

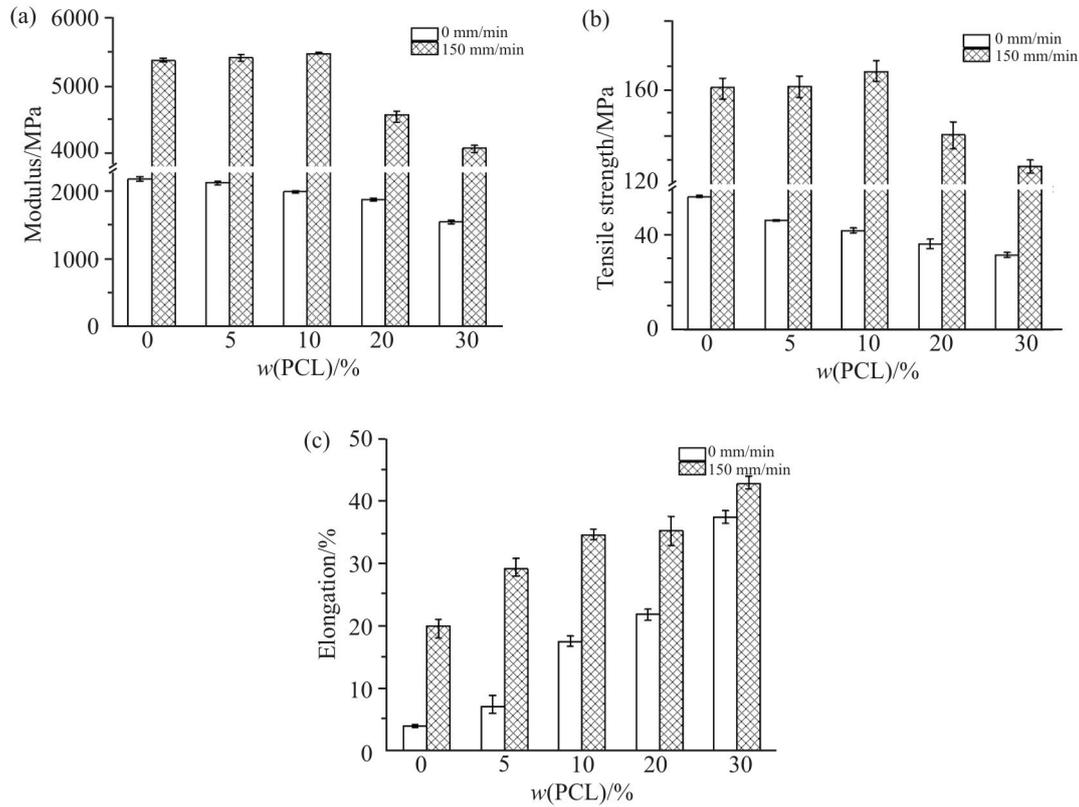


Fig. 5 Effect of different PCL contents on mechanical properties of before and after die drawing  
(a):tensile strength;(b):tensile modulus;(c):elongation at break

PLA 链的取向程度随着 PCL 含量的增加不断降低。当 PCL 质量分数小于 20% 时, 口模拉伸的 PLA/PCL 复合材料的取向因子较高; 当 PCL 质量分数为 20% 时, 其取向因子下降至 0.6。这是由于拉伸前 PLA 基质中 PCL 分散相的大量聚集阻碍了 PLA 链的运动, 在口模拉伸时难以形成取向结构, 并且高含量的 PCL 也不利于取向结构的保持<sup>[7]</sup>。

#### 2.4 PLA/PCL 共混物的力学性能

从拉伸前后的力学性能(Fig.5)可以看出, PCL 的增韧效果十分明显, 随着 PCL 含量增加, 复合材料断裂伸长率逐渐增加。这是由于 PCL 较低的  $T_g$  (-34 °C), 在室温状态下的分子运动热能足以允许分子链运动, 使材料的韧性指标提高。但由于两者相容性较差, 两相间出现明显的相分离, 结合力较弱, 共混物中 PCL 含量越高, 其拉伸模量和拉伸强度降低越多。纯 PLA 的拉伸强度接近 60 MPa, 仅添加 5% 的 PCL 拉伸强度为 46.9 MPa (降低了 21.8%); 随着 PCL 含量的增加, 含有 30% PCL 的 PLA/PCL 共混物的拉伸强度降低至 32.3 MPa, 降低了约 46.2%。拉伸模量表现出相同的变化规律。

拉伸后的样品则展现出截然不同的力学变化规律。随着 PCL 含量的增加, PLA 共混物的强度和模量均呈现先增加后减小的趋势, 明显高于未拉伸的样品。其中, 当 PCL 质量分数为 10% 时, PLA/PCL 共混物的强度及模量分别可达到 168.3 MPa 和 5488.4 MPa, 相较于未拉伸的 PLA 样品分别提升了 280% 和 249.4%, PLA 复合材料在增强的同时共混物也保持着很好的韧性, 其断裂伸长率高达 34%, 提升近 5 倍。在第二相添加量较低时, PCL 的分散较好, 在拉伸场的作用下, 以较小尺寸的纤维状分布在 PLA 相之中, 大大提高了两相间的接触面积, 界面结合能增加, 进而提高了力学强度; 同时, 结晶度的增加以及高取向结构的成型, 也都极大地提高复合材料的力学强度。然而, PCL 添加量较高时, 分散相尺寸变大, 界面结合力变弱, 结晶度和取向程度减小, 从而导致材料的强度模量减小。

### 3 结论

本文通过在苛刻外场下拉伸 PLA/PCL 共混体系, 在拉伸方向上原位构筑了 PCL 微纤, 制备了同

时增强增韧的PLA复合材料,解决了传统加工成型中PCL增韧PLA强度降低的问题。研究表明,经口模拉伸后,PLA分子链沿拉伸方向高度取向,在应力诱导作用下结晶度大大提高;同时,拉伸之后PCL以纤维状分散在PLA基体中,增大了两者之间的接触面积,大幅度提高了PLA复合材料的力学性能。本文通过在口模拉伸外场中引入增韧组分,为制备刚-韧平衡的高性能PLA复合材料提供了一种新的思路。

#### 参考文献:

- [1] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - a comprehensive review [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:367-392.
- [2] Nofar M, Sacligil D, Carreau P J, *et al.* Poly (lactic acid) blends: processing, properties and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 307-360.
- [3] Li T T, Zhang H, Huang S Y, *et al.* Preparation and property evaluations of PCL/PLA composite films [J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28:336-345.
- [4] Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 677-685.
- [5] Ostafinska A, Fortelny I, Nevoralova M, *et al.* Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 98971-98982.
- [6] Wu P, Yang Q, Zhao Z, *et al.* Structure evolution and orientation mechanism of isotactic polypropylene during the two-stage solid die drawing process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46581.
- [7] Zhang T, Wu P, Yang Q, *et al.* Fabrication of reinforced and toughened poly(lactic acid)/poly(butylene adipate- co-terephthalate) composites through solid die drawing process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137:10.
- [8] Yang H, Jiang S, Fang H, *et al.* Molecular orientation in aligned electrospun polyimide nanofibers by polarized FT- IR spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 200: 339-344.
- [9] Li Y, Guo Z, Xue M, *et al.* Epitaxial Recrystallization of IPBu in form II on an oriented IPS film initially induced by oriented form IIPBu [J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 4232-4239.
- [10] Sawai D, Takahashi K, Sasashige A, *et al.* Preparation of oriented  $\beta$ -form poly(l-lactic acid) by solid-state coextrusion: effect of extrusion variables [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3601-3605.
- [11] Li Y, Xin R, Wang S, *et al.* Structure and mechanical property of melt-drawn oriented PLA ultrathin films [J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 9124-9134.
- [12] Coleman M M, Serman C J, Bhagwagar D E, *et al.* A practical guide to polymer miscibility[J]. *Polymer*, 1990, 31: 1187-1203.
- [13] Urquijo J, Guerrica-Echevarría G, Eguiazabal J I. Melt processed PLA/PCL blends: effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132:754-760.
- [14] Kelnar I, Kratochvíl J, Kaprálková L. Crystallization and thermal properties of melt-drawn PCL/PLA microfibrillar composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 124: 799-805.
- [15] Zhang J, Tsuji H, Noda I, *et al.* Weak intermolecular interactions during the melt crystallization of poly(l-lactide) investigated by two-dimensional infrared correlation spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 11514-11520.
- [16] Zhang J, Li C, Duan Y, *et al.* Glass transition and disorder-to-order phase transition behavior of poly(l-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2010, 53: 307-310.

## Preparation of High Performance Poly(lactic acid)/Polycaprolactone

## Composites by Die Drawing

Hong Tang<sup>1</sup>, Bing Fan<sup>2</sup>, Bin Lan<sup>1</sup>, Xiehuai Luo<sup>1</sup>, Qi Yang<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, School of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*; 2. *Qingdao Research Institute, Sichuan University, Qingdao 266220, China*)

**ABSTRACT:** The degradable polycaprolactone (PCL) was selected as toughening phase to improve the toughness of polylactic acid (PLA), and a reinforced and toughened highly oriented PLA/PCL composite material was prepared by die drawing. The effects of different PCL contents and the tensile field introduced by die drawing on the material structure and properties were studied. The results of SEM show that PCL is distributed in the PLA matrix in the form of fibers under the drawing action, and the interface contact increases and the interface interaction increases. The results of mechanical properties show that the strength of PLA composites is greatly enhanced while improving the toughness of PLA, and the strength of the sample after drawing is much higher than that of the undrawn sample. When the mass fraction of PCL is 10%, the tensile strength and modulus of the composites after die drawing reach 168.3 MPa and 5488.4 MPa, which are increased by 280% and 249.4% respectively compared with those of pure PLA; the elongation at break reaches 34% and is increased by 500%.

**Keywords:** die drawing; polylactic acid; polycaprolactone; strengthening and toughening