http://pmse.scu.edu.cn

高柔韧性PLLA/P(LA-BF)薄膜的制备及其热学性能、力学性能和流变性能

胡 健，白佳鑫，云雪艳，刘 博，孙 滔，张家涛，董同力嘎
(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院，内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要：文中采用熔融缩聚法合成了聚(乳酸-富马酸丁二酯)共聚物(P(LA-BF))。进一步，将P(LA-BF)与PLLA共混制备了不同组分比的PLLA/P(LA-BF)薄膜。通过核磁共振和红外光谱分析了P(LA-BF)的聚合情况。研究表明，合成了处于无定形态的P(LA-BF)共聚物。采用广角X射线衍射仪、差示扫描量热仪和拉伸试验机评估了PLLA/P(LA-BF)薄膜的结晶性能、热学性能和力学性能。结果表明，P(LA-BF)的加入未改变PLLA的结晶能力，薄膜仍处于无定形态。同时，PLLA和P(LA-BF)具有很好的相容性，P(LA-BF)的加入提高了PLLA分子链的运动性和柔顺性，薄膜表现出高柔韧特点。随着P(LA-BF)含量的增加，断裂伸长率最高增加至PLLA/P(LA-BF)60的352.5%，约为纯PLLA的104倍；当P(LA-BF)的含量为80%时，薄膜断裂前的塑性变形变得更加明显，呈现出伴有韧窝的丝束状拉丝形貌。此外，流变性能表明，PLLA/P(LA-BF)40，PLLA/P(LA-BF)60和PLLA/P(LA-BF)80均表现出牛顿流体的特征，有效提高了PLLA熔体加工时的流动性。

关键词：聚乳酸；聚(乳酸-富马酸丁二酯)；力学性能；流变性能
中图分类号：TB383 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2023)09-0044-10

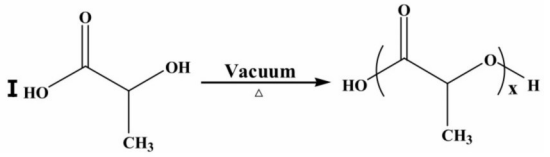
基于全球“限塑”的大环境，高性能、无污染且适合工业化生产的生物基/可生物降解高分子材料引起了广泛关注。聚(L-乳酸)(PLLA)因其良好的生物相容性、可生物降解性和加工性能被认为是能够替代石油基聚合物最有前途的生物基聚合物[1~3]。然而，PLLA的拉伸强度高，延展性和抗冲击性能较差，具有硬而脆的缺点。此外，现阶段工业上生产PLLA仍以丙交酯开环聚合法(ROP)为主，这种从L-乳酸到丙交酯再合成PLLA的“两步法”工艺导致PLLA的生产成本要比通用塑料高得多，为其推广带来了阻碍[4]。

为了改善PLLA硬而脆的缺点，提高其柔韧性及降低成本，常采用共混的方式对其进行改性[5]。将交联聚氨酯[6]、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)[7]、聚乙烯醇(PVA)[8]等添加至PLLA中可起到增韧作用，PLLA的断裂伸长率随着改性组分的增加逐渐增大。但改性组分是非降解的，不能被环境同化而呈现出微固体颗粒的状态，易造成二次污染。聚己内酯(PCL)[9]、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)[10]、聚己二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)[11]等可降解聚合物与PLLA共混也可有效提高PLLA的柔韧性。然而，这些聚合物与PLLA的相容性较差，会产生相分离现象，无法显着提高最终材料的力学性能。此外，大多数聚合物的加入通常会极大地削减PLLA的强度，在后期使用时不利于维持材料的尺寸稳定性。

聚富马酸丁二酯(PBF)是与PBS分子结构相似的一种生物基脂肪族聚酯，由富马酸(FA)和1,4-丁二醇(BDO)熔融缩聚合成。相较于PBS，PBF中含有稳定的反式碳碳双键(C=C)结构，可赋予聚合物更强的刚性[12]。因此，若将PBF引入PLLA主链中，在

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0192
收稿日期：2022-11-21
基金项目：国家自然科学基金资助项目(21965026)，内蒙古自治区科技计划项目(2021GG0337)，国家自然科学基金资助项目(52163012)，内蒙古自治区青年科技人才发展项目(创新团队NMGIRT2310)
通讯联系人：董同力嘎，主要从事高分子材料、食品保鲜与安全控制技术研究，E-mail：dongtlg@163.com

提高PLLA柔韧性的同时还可保持大部分的冲击强度。现阶段,人们对PBF的结构、结晶性能和力学性能的研究十分活跃[13,14],但通过共聚的方式将其引入PLLA主链中来改善PLLA力学性能的研究还未见报道。本文首次采用"一步法"熔融缩聚合成了P(LA-BF)共聚物。进一步,将P(LA-BF)与PLLA共混,制备了不同组分比的PLLA/P(LA-BF)薄膜。研究了P(LA-BF)的加入对薄膜的热学性能、力学性能和流变性能的影响。



Scheme 1 Preparation of oligo(lactic acid)(OLA)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLLA母粒:4032D, 美国Natureworks公司;L-乳酸:≥90.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;富马酸(FA)、1,4-丁二醇(BDO):≥ 99.9%, 美国西格玛-奥德里奇公司;氯化亚锡二水合物($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, ≥ 99.9%)、对甲苯磺酸一水合物($C_7H_8O_3S \cdot H_2O$, ≥ 98.5%):购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿:分析纯,购自国药试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:IR Affinity-1, Spectrometer,日本Shimazu。

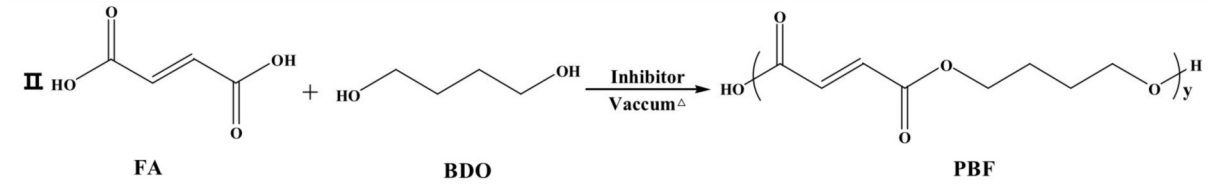
1.2 制备过程

1.2.1 低聚乳酸(OLA)的制备:向2000 mL装有机械搅拌器和冷凝回流装置的反应釜中加入700 g质量分数为90%的L-乳酸,反应体系真空度在20 min内逐步从常压降低至40 kPa,在110 ℃反应1 h;然后升温至150 ℃,再于13 kPa下反应2 h;最后于4 kPa下继续反应4 h,得到OLA。计算产率为87.5%,反应过程如Scheme 1所示。

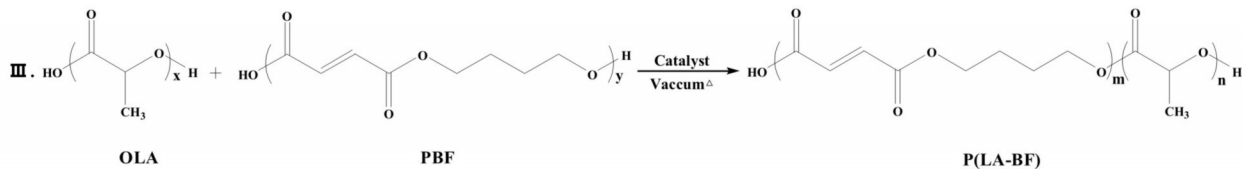
1.2.2 聚富马酸丁二酯(PBF)的制备:称取50 g BDO和64.4 g FA(摩尔比1:1)加入250 mL三口烧瓶中,密封装置。氩气置换数次,升温至150 ℃,在氮气保护下反应2 h;保持150 ℃,反应体系真空度降至100 Pa反应4 h,得到白色块状固体即为PBF。计算产率为86.7%,反应过程如Scheme 2所示。

1.2.3 聚(乳酸-富马酸丁二酯)(P(LA-BF))的制备:将1.2.1节中的反应釜恢复至常压后依次加入47.8 g PBF,2.99 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$(反应物总质量的5/1000)和2.52 g $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$(与$SnCl_2 \cdot 2H_2O$摩尔比1:1),随后升温至180 ℃,同时将反应釜内的真空度降低至30 Pa继续熔融缩聚反应24 h。待反应完成后,加入氯仿使产物溶解,再用无水乙醇进行纯化。最后,在23 ℃真空条件下将产物干燥至恒量。计算产率为84.2%,反应过程如Scheme 3所示。

1.2.4 聚乳酸/聚(乳酸-富马酸丁二酯)(PLLA/P(LA-BF))薄膜的制备:称取3 g P(LA-BF)样品溶于80 mL氯仿。充分溶解后将溶液倒入水平放置的玻璃板上,置于通风橱中干燥;待氯仿完全挥发,揭膜(厚度为(50±5) μm);将薄膜在室温真空干燥30 d以上,备用。其中,P(LA-BF)添加量依次为0%,20%,40%,60%,80%和100%,最终共制得PLLA,PLLA/P(LA-BF)20,PLLA/P(LA-BF)40,PLLA/P(LA-



Scheme 2 Preparation of poly(butylene fumarate)(PBF)



Scheme 3 Preparation of poly(L-lactic acid-butyrate fumarate)(PL(LA-BF))

BF)60，PLLA/P(LA-BF)80和P(LA-BF)这6种薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析(^{1}H-NMR，^{13}C-NMR和2D HSQC)：采用德国布鲁克公司生产的400 Hz Avance2B型核磁共振波谱仪对P(LA-BF)共聚物的化学结构和聚合结果进行表征。以$CDCl_3$为测试溶剂，测试温度为25 ℃。其中，^{1}H-NMR扫描16次，^{13}C-NMR扫描1024次，2D HSQC扫描256×12次，分别收集相应谱图数据。

1.3.2 相对分子质量(GPC)测试：P(LA-BF)共聚物的相对分子质量及分子量分布使用日本岛津LC20型高效液相色谱进行测定。以氯仿作为流动相，流速1.0 mL/min，柱温35 ℃。采用相对校正法，以窄分布聚苯乙烯做标准曲线。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析：采用ATR-FTIR对P(LA-BF)共聚物的表面特征进行测试，评定P(LA-BF)的组成和结晶性能。设置分辨率为4 cm^{-1}，波长范围700~4000 cm^{-1}，扫描次数为64次。

1.3.4 广角X射线衍射(WAXD)分析：采用荷兰飞利浦公司生产的PW1830型X射线衍射仪对PLLA/P(LA-BF)薄膜的结晶性能进行测定。测试条件：Cu靶，Kα射线(λ=0.154 nm)，加速电压40 kV, 电流40 mA，扫描范围2θ=10°～25°，扫描速度2.0 (°)/min。

1.3.5 调制式差示扫描量热(MDSC)分析：使用美国TA公司DSC-Q20型差示扫描量热仪对PLLA/P(LA-BF)薄膜的热性能进行分析，观察相应热学参数的变化规律。程序设置：氮气流量50 mL/min，样品质量5～8 mg，测试周期60 s，振幅0.318 ℃，以2 ℃/min的升温速率从－50 ℃升温至200 ℃。根据参考文献，计算样品中PLLA组分的结晶度[14]。

1.3.6 拉伸性能测试：根据国标GB/T 528-2009采用济南兰光公司XLW(EC)型智能电子拉力试验机对PLLA/P(LA-BF)薄膜的拉伸性能进行测试。样品尺寸：有效拉伸长度28 mm，宽度5 mm，厚度(50±5) μm。拉伸速率10 mm/min，每组测试12个平行样。

1.3.7 拉伸断面形貌表征：采用扫描电镜(TM4000 Plus，日本Hitachi)对PLLA/P(LA-BF)薄膜拉伸后的断裂面进行观察。加速电压15 kV，检测信号BSE。为了增加导电性，所有样品在观察前均镀有10 nm厚的Au/Pd层。

1.3.8 流变性能测试：采用美国哈克公司生产的RS6000型旋转流变仪对PLLA/P(LA-BF)薄膜的流变性能进行测试。将样品粉碎，置于热压机中热压成1 mm的薄片。测试条件：温度设置为180 ℃，应变50，频率1~10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 P(LA-BF)共聚物的化学结构及相对分子质量

采用核磁共振对共聚物的化学结构及共聚单元组成进行了表征。Fig.1(a)，Fig.1(b)和Fig.1(c)分别为P(LA-BF)的^{1}H-NMR，^{13}C-NMR和2D HSQC谱图。如Fig.1(a)所示，d(δ4.17)和e(δ1.59)处共振峰分别归属于PLLA上次甲基(—CH—)质子和甲基($—CH_3$)质子；a(δ6.85~6.96)，b(δ4.19~4.25)和c(δ1.76~1.81)处分别归属于PBF链段中FA反式C=C双键上次甲基(—CH—)质子，BDO上1,4和2,3位置亚甲基($—CH_2—$)质子的共振峰。从图中明显看出，PBF中对应的质子共振峰为双重或三重，这可归因如下：一方面，合成的PBF为小分子量且分子量分布较宽的低聚物；另一方面，P(LA-BF)共聚物中PBF组分的含量较小(8%)，且PBF以无规的形式分布于PLLA主链上。因此，不同链长及分布位置导致PBF中同种质子所受到的作用力大小不同，从而出现了多重共振峰。值得注意的是，谱图上未见马来酸(MA)顺式C=C双键上的质子吸收峰(δ6.22附近)，表明聚合过程中未发生反式C=C到顺式C=C的异构化反应[15]，这利于得到高分子量的线型P(LA-BF)共聚物。根据P(LA-BF)共聚物中BF($—CH_2—$)聚合单元(b, 4H, δ4.19~4.25)和PLLA(—CH—)聚合单元(d, 1H, δ4.17)共振峰的面积积分可计算BF和LA重复单元的摩尔比，结果列于Tab.1中。如Tab.1所示，P(LA-BF)分子链中实际BF/LA比值为1/11.8，与理论投料比接近。此外，GPC测得共聚物的M_n为5.22×10^4，接近预设相对分子质量。

进一步采用^{13}C-NMR分析了P(LA-BF)分子链上不同位置碳的归属情况，如Fig.1(b)所示。其中，5(δ169.58)，6(δ69.03)和7(δ16.64)处的共振峰归属于PLLA；1(δ164.83)，2(δ132.72~134.46)，3(δ64.71~64.83)和4(δ25.06~25.18)处的共振峰归属于PBF。从图中明显看出，与^{1}H-NMR中的a，b和c处出现的质子共振峰相连接碳的共振峰出现在2，3和4处，相应的呈现出双重或三重裂分。此外，通过2D HSQC分析了P(LA-BF)共聚物中质子及与其直接相连碳的相对位置。在Fig.1(c)中，同一位置上相连接的质子和碳出现相互作用的交叉信号，双重或三重裂分的质子和碳信号与^{1}H-NMR和^{13}C-NMR谱中对应共振峰

Tab. 1 Molecular characteristics of P(LA-BF) copolymers

Sample	BF/LA[a]	BF/LA[b]	BF[b]%	M_n[c]	P_d[c]
P(LA-BF)	1/11.5	1/11.8	7.8	5.22×10^4	2.2

a: determined by BF /LA feed mass ratio; b: calculated by ^{1}H-NMR based on butylene fumarate unit (BF,δ4.19~4.25) and L-lactic acid unit (LA, δ4.17); c: determined by GPC (eluent: chloroform; standard: PS)

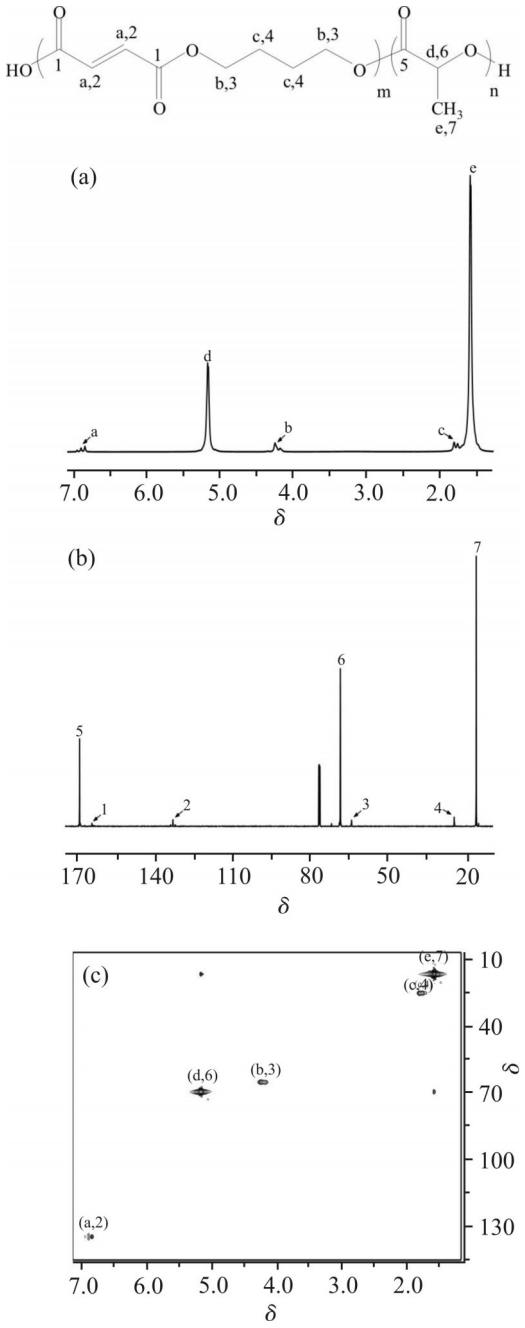


Fig. 1 NMR spectra of P(LA-BF) copolymer
(a): ^{1}H-NMR; (b): ^{13}C-NMR; (c): 2D HSQC

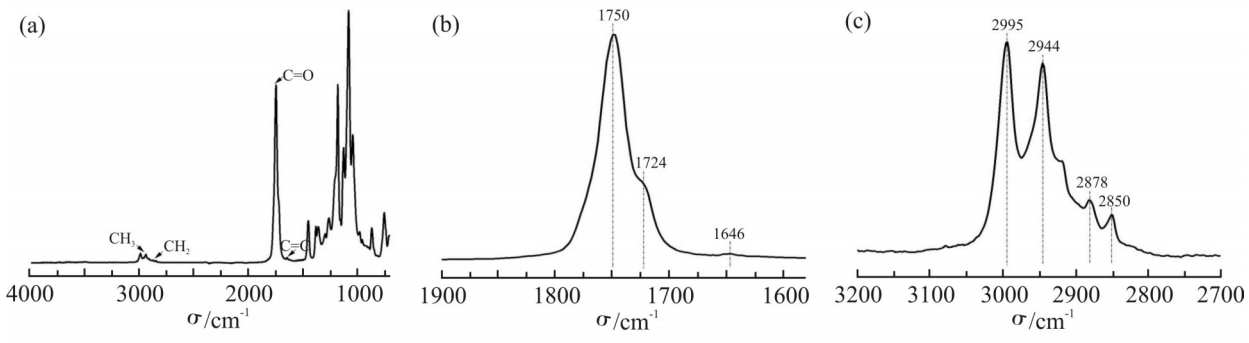


Fig. 2 ATR-FTIR of P(LA-BF) copolymer

一致，可以证明成功合成了P(LA-BF)共聚物。

2.2 P(LA-BF)共聚物的组成及结晶性能

Fig.2为P(LA-BF)的ATR-FTIR光谱，可根据谱图推测共聚物的合成情况，链段所处的无定形态和结晶态。如Fig.2(a)所示，在1750 cm^{-1}附近出现的处于无定形区域的羰基(C=O)伸缩振动吸收峰归属于PLLA。可以表明，P(LA-BF)中的PLLA几乎完全处于无定形态；2995 cm^{-1}和2878 cm^{-1}附近出现了微弱的吸收峰，分别归属于PLLA上甲基(—CH_3)的非对称和对称伸缩振动[16]。由于P(LA-BF)中的PBF含量较少，仅为7.8%，所以PBF嵌段中的特征吸收峰在全谱中不明显。为清楚观察，将C=O和—CH_3吸收峰附近的波谱进行放大，如Fig.2(b)和Fig.2(c)所示。

在Fig.2(b)中，1724 cm^{-1}和1646 cm^{-1}处的伸缩振动吸收峰分别对应PBF链段中酯键上的C=O和富马酸反式C=C基团[17]。Fig.2(c)中的2944 cm^{-1}和2850 cm^{-1}附近出现了亚甲基(—CH_2—)的非对称和对称伸缩振动吸收峰，归属于PBF上柔性的丁二醇链段。值得注意的是，谱图上未见PBF链段两端羟基(—OH)的伸缩振动峰(3400~3550 cm^{-1})，表明PBF全部共聚于PLLA主链上。此外，NMR结果已证明，PBF无规分布于PLLA上。无规分布的排列方式使得PLLA链间距增加，共聚物内部自由体积增大，从而P(LA-BF)中分子链更趋向于无定形排列[18]。综上表明，本文成功合成了处于无定形态的P(LA-BF)共聚物。

2.3 PLLA/P(LA-BF)薄膜的结晶性能

通过WAXD进一步研究了PLLA/P(LA-BF)薄膜的结晶性能。如Fig.3所示，PLLA薄膜呈现出典型的缓坡状，无明显的晶体衍射峰出现，表明纯的PLLA薄膜几乎完全处于无定形态。此外，P(LA-BF)样品中也未见明显的晶体衍射峰，这与ATR-FTIR的结果一致。随着P(LA-BF)比例的逐渐加大，所有PLLA/P(LA-BF)样品曲线无明显变化，均呈现出与PLLA一致的形态。可以表明，P(LA-BF)的加入未改变PLLA的结晶能力，薄膜仍处于无定形态。

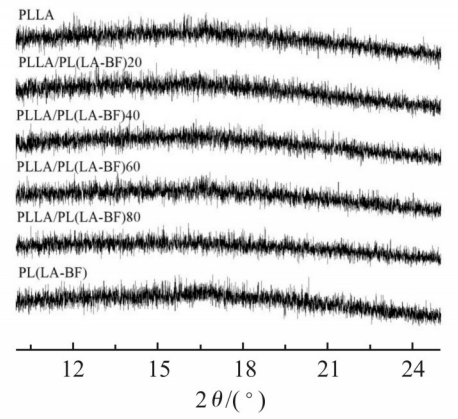


Fig. 3 Wide angle X- ray diffractograms of PLLA/P(LA- BF) membranes

2.4 PLLA/P(LA-BF)薄膜的热学性能

Fig.4为PLLA/P(LA-BF)薄膜的MDSC曲线，所有样品均以2 ℃/min的升温速率从－50 ℃升温至200 ℃。为了精确分析薄膜的热学特性，将曲线划分为总热流(Fig.4(a))、可逆热流(Fig.4(b))和不可逆热流(Fig.4(c))分别进行了研究。其中，可逆热流曲线反映了与热容有关的变化，如玻璃化转变和大部分熔融过程；不可逆热流曲线表示与时间有关的动态过程，如升温过程中的结晶行为[19]。如Fig.4(a)所示，纯PLLA在45~50 ℃附近出现了明显的热松弛吸热峰，随之在75~80 ℃出现了冷结晶峰，最后在170 ℃左右出现了熔融峰。随着P(LA-BF)的加入，PLLA组分相应特征峰的变化明显，但曲线中未见与PBF相关的热流变化。

从Fig.4(b)和Tab.2中看出，纯PLLA的T_g为

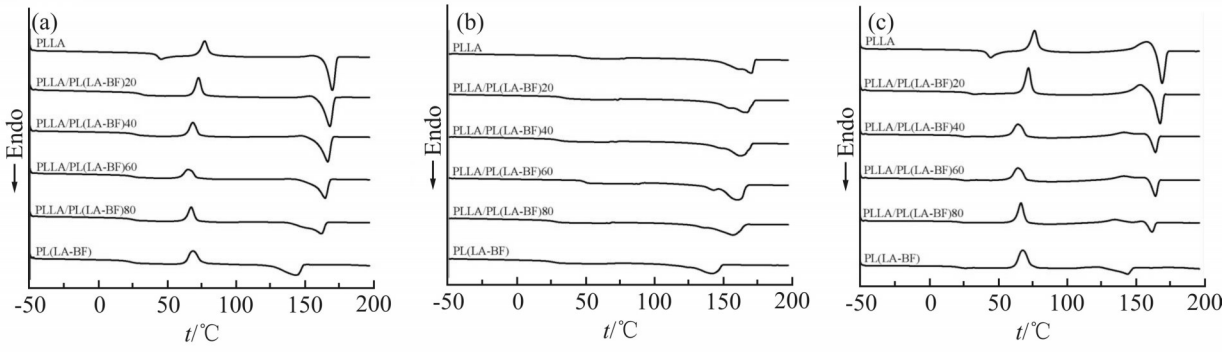


Fig. 4 MDSC thermograms of PLLA/P(LA-BF) membranes
(a): total; (b): reversible; (c): non-reversible heat flow

Tab. 2 Thermal properties of PLLA in PLLA/P(LA-BF) membranes

Sample	T_g^b/℃	T_{cc}^c/℃	T_{rc}^c/℃	ΔH_c^a/(J·g^{-1})	T_m^a/℃	ΔH_m^a/(J·g^{-1})	X_c/%
PLLA	46.5	76.8	158.1	34.3	169.5	36.3	2.1
PLLA/P(LA-BF)20	33.1	72.4	153.4	30.8	167.6	35.8	5.4
PLLA/P(LA-BF)40	29.5	68.2	147.6	30.1	166.1	37.1	7.2
PLLA/P(LA-BF)60	27.7	64.8	141.7	29.0	164.2	34.3	5.7
PLLA/P(LA-BF)80	27.2	66.9	135.5	25.8	161.2	31.7	6.3
P(LA-BF)	26.4	68.4	122.1	23.9	142.7	30.3	6.8

note: a, b and c represent data obtained from total heat flow, reversible heat flow and non-reversible heat flow curves, respectively; ΔH_c and ΔH_m were normalized by mass fraction of PLLA

46.5 ℃,随着P(LA-BF)含量的增加,PLLA的T_g最低降至27.2 ℃,表明PLLA分子链的运动性增加。同时,PLLA的T_m由169.5 ℃下降到142.7 ℃,且熔融焓(ΔH_m)也显著下降。当P(LA-BF)含量为80%时,PLLA组分的ΔH_m为31.7 J/g,相比纯PLLA降低了12.7%,接近于P(LA-BF)共聚物(30.3 J/g)。这说明PLLA/P(LA-BF)薄膜中的PLLA和P(LA-BF)具有很好的相容性。此外,所有曲线中均未观察到PBF的熔融行为,说明少量的PBF在PLLA/P(LA-BF)中处于无定形态。

Fig.4(c)中,纯PLLA的冷结晶峰出现在76.8 ℃附近,重结晶峰出现在158.1 ℃左右。随着P(LA-BF)比例的增加,PLLA组分的冷结晶峰和重结晶峰均向低温方向移动,且焓值逐渐变小。从Tab.2中看出,纯PLLA的结晶度(X_c)为2.1%,而所有PLLA/P(LA-BF)薄膜中PLLA组分的X_c均有所增加。这可归因于P(LA-BF)的加入在共混体系中起到了稀释的作用,链段可自由运动的空间增大。因此,体系中高分子链的柔顺性提高,更易折叠在一起形成局部微小的有序结构。总体上X_c增加不明显,最高为7.2%,所有PLLA/P(LA-BF)薄膜仍处于无定形态。这已在WAXD中得到证明。

2.5 PLLA/P(LA-BF)薄膜的力学性能

Fig.5(a)为PLLA/P(LA-BF)薄膜的应力-应变曲线图,可直观看到薄膜在拉伸过程中的变化情况。纯PLLA薄膜延展性差,在低应变下直接发生断裂,表现出典型的脆性断裂行为。随着P(LA-BF)的加入,薄膜在拉伸初期出现屈服现象,随之经历应变硬化,最终获得了高且恒定的断裂应力和断裂应变。所有PLLA/P(LA-BF)薄膜均呈现出韧性断裂行为,具有高柔韧性的特点。进一步通过相应公式计算,得到了屈服强度、拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率等精确指标值,如Fig.5(b~d)所示。

PLLA薄膜的屈服强度和拉伸强度均为54.7 MPa,弹性模量为1532.2 MPa(Fig.5(b)和Fig.5(c)),具有硬,且抗形变能力较差的缺点。随着P(LA-BF)比例的增加,薄膜的屈服强度、拉伸强度、弹性模量呈现逐渐降低的趋势。在PLLA/P(LA-BF)80中,其屈

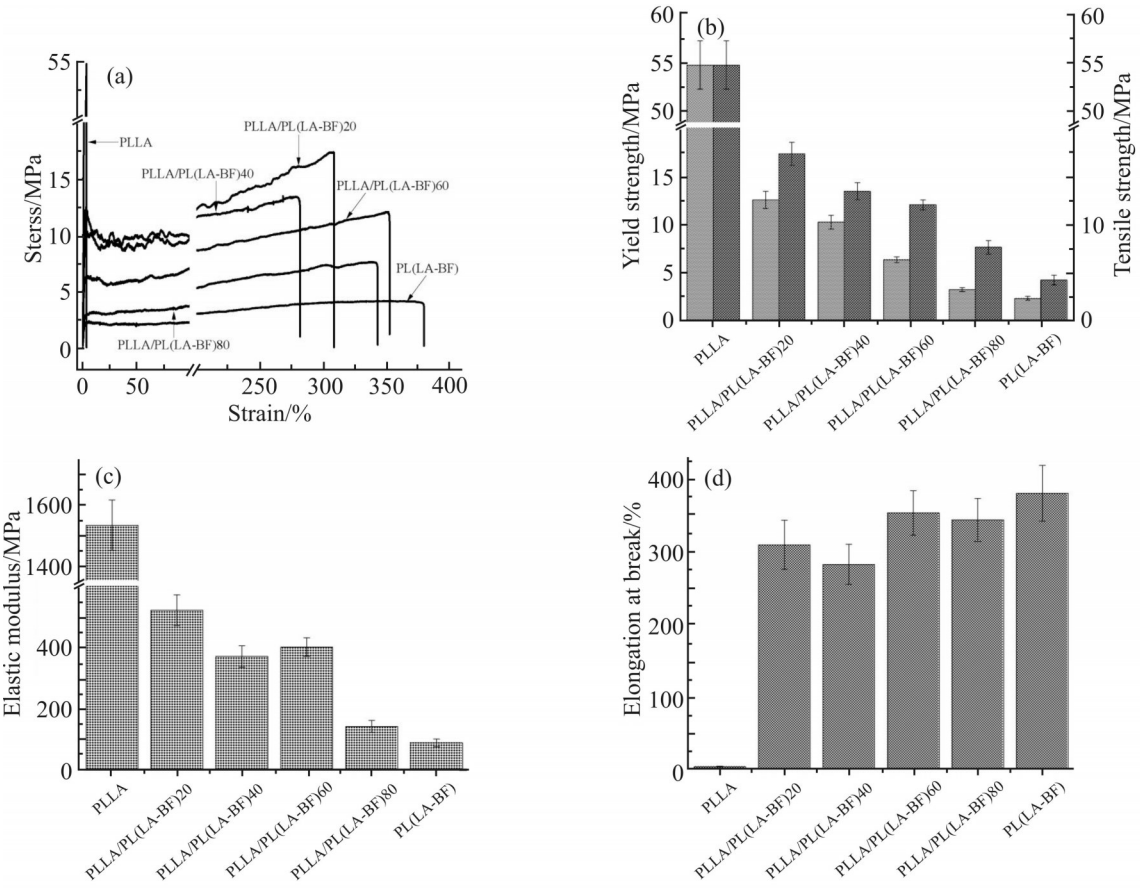


Fig. 5 Mechanical properties of PLLA/P(LA-BF) membranes
(a): stress-strain curves; (b): yield strength and tensile strength; (c): elastic modulus; (d): elongation at break

服强度、拉伸强度和弹性模量分别为3.2 MPa，7.6 MPa和141.7 MPa，较PLLA分别降低了94.1%，86.1%和90.8%。表明P(LA-BF)的加入可有效削减PLLA的刚性，使得薄膜在受到外力作用时抵抗形变的能力增强。相反，薄膜的断裂伸长率却大幅度地提高(Fig.5(d))。断裂伸长率最高增加至PLLA/P(LA-BF)60的352.5%，约为纯PLLA(3.4%)的104倍。结构决定性能，PLLA薄膜力学性能的改变受到其链结构和相结构的影响。一方面，P(LA-BF)的加入使得共混体系中PLLA链段的运动性增强，分子链变得柔顺；此外，PLLA和P(LA-BF)具有良好的相容性，两相界面结合能力强，因而避免了拉伸时两相界面发生应力集中而易断裂的现象。综上表明，P(LA-BF)的加入显著提高了PLLA薄膜的柔韧性，PLLA薄膜脆、硬和延展性差的问题得以解决。

2.6 PLLA/P(LA-BF)薄膜的断裂形貌

采用SEM进一步分析了PLLA/P(LA-BF)薄膜拉伸断裂面的形貌，如Fig.6所示。PLLA薄膜的拉伸断裂表面光滑平整，带有轻微的褶皱状变形，与拉伸试验显示的脆性断裂行为一致(Fig.6(a))。随着P(LA-BF)的加入，所有样品呈现出不同程度的韧性断裂形貌。在PLLA/P(LA-BF)20中，断裂表面开始变得粗糙，整体表现为均匀分散的凸起状塑性变形，说明薄膜的断裂行为从脆性断裂转变为韧性断裂(Fig.6(b))。继续增加P(LA-BF)含量，断裂表面变得更加粗糙，呈现出大量的纤维状拉丝(Fig.6(c)和Fig.6(d))。当P(LA-BF)的含量为80%时，薄膜断裂前的塑性变形变得更加明显，呈现出伴有韧窝的丝束状拉丝形貌(Fig.6(e))。在高含量P(LA-BF)的共混体系中，分子链的运动性增强，变得更加柔顺。拉伸断裂时分子链相互抽离，随之在自身韧性的作用下发生回弹，最后聚集在一起产生韧窝。此外，在相同的比例尺下，可清晰观察到所有PLLA/P(LA-BF)薄膜的边缘，这表明共混薄膜在拉伸时变得很薄才

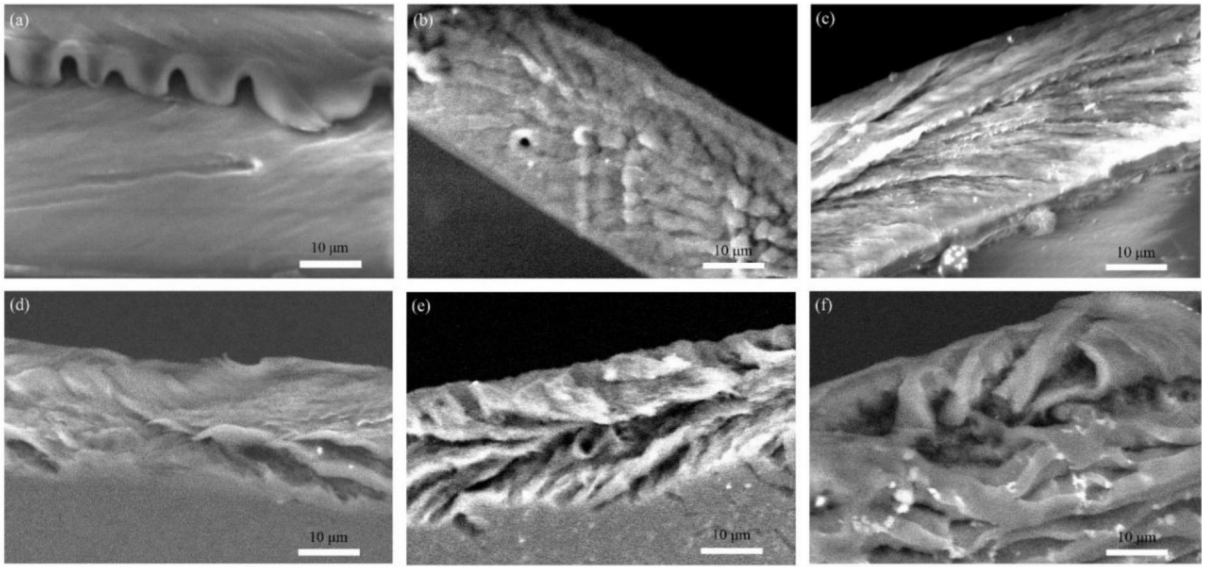


Fig. 6 Tensile fracture morphology of (a)PLLA, (b)PLLA/P(LA-BF)20, (c)PLLA/P(LA-BF)40, (d)PLLA/P(LA-BF)60, (e)PLLA/P(LA-BF)80 and(f) P(LA-BF) membranes

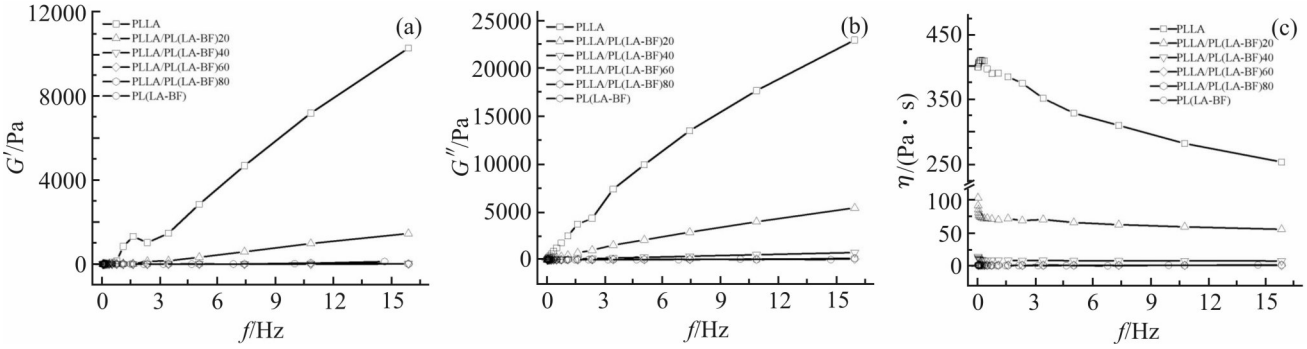


Fig. 7 Dynamic rheological curves of PLLA/P(LA-BF) membranes

发生断裂,展现出良好的拉伸性能。

2.7 PLLA/P(LA-BF)薄膜的动态流变特性

高分子共混体系的流变性与其形态/相结构、相容性及组分间的相互作用有关,所以流变性能的研究是解决材料加工成型中出现的各种问题的基础[20]。储能模量(G')表示材料的弹性特性或变形中储存的能量,G'随扫描频率(f)的变化曲线如Fig.7(a)所示。从图中可以看出,各组的G'随着f的增大均呈现出上升的趋势。PLLA组在整个扫描频率增大的过程中都高于其它组。这是因为PLLA分子链段之间缠结紧密,分子链之间的相对运动困难。当体系受到形变作用时,分子链跟不上外界的应力变化而无法重排,表现出高可逆弹性行为。随着P(LA-BF)含量的增加,共混体系中G'的增加趋势整体下降。这表明,P(LA-BF)的加入降低了PLLA分子链段之间的缠结程度,增加了链段在熔融状态下的运动能力。值得注意的是,P(LA-BF)60和P(LA-BF)80组的曲线与P(LA-BF)的变化趋势几乎一致。这是由于高含量P(LA-BF)对共混体系起到了稀释的作用,提高了分子链的活动能力和内部的自由体积。因此,链段越过位垒所需的能量减少,从而导致G'大幅度降低。

PLLA/P(LA-BF)共混体系的损耗模量(G'')与f的关系曲线如Fig.7(b)所示。G''与流动中损耗的能量或黏性特性有关。与G'变化趋势相似,各组随着f的增加而增大,随P(LA-BF)含量的增加而降低。这进一步表明共混体系中高分子链之间缠结程度降低,发生形变时损耗的能量相对减少。此外,PLLA/P(LA-BF)共混体系的复数黏度(η^*)变化如Fig.7(c)所示。PLLA因其分子链缠结紧密,表现出较大的η^*。相同f下,随着P(LA-BF)含量的增加,共混体系的η^*呈现降低趋势。在低频区,PLLA和

PLLA/P(LA-BF)20组表现为假塑性流体的特征。而PLLA/P(LA-BF)40，PLLA/P(LA-BF)60和PLLA/P(LA-BF)80不论在高频区还是低频区均表现出牛顿流体的特征。可以表明，P(LA-BF)的加入增加了共混体系剪切稀化的趋势，从而增加了熔体的流动性。这有利于PLLA在熔融状态下的加工成型。

3 结论

本实验采用“一步法”熔融缩聚合成了P(LA-BF)共聚物，进一步将其与PLLA混合，制备了不同组分比的PLLA/P(LA-BF)薄膜。随着P(LA-BF)组分比例的增加，PLLA的T_g和T_m明显降低，链段的运动性和柔顺性明显增大。薄膜表现出极高的柔韧性，有效解决了PLLA薄膜硬、脆的不足。同时，大部分PLLA/P(LA-BF)薄膜在熔融状态下呈现出牛顿流体的特征，PLLA的加工流动性得到提高。这种高柔韧、易于加工的PLLA/P(LA-BF)薄膜较开环聚合工艺生产的PLLA薄膜具有较低的生产成本，在包装行业中具有潜在的应用价值。

参考文献：

[1] Sun C, Wei S, Tan H, *et al*. Progress in upcycling polylactic acid waste as an alternative carbon source: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136881.

[2] Vatanpour V, Dehqan A, Paziresh S, *et al*. Polylactic acid in the fabrication of separation membranes: a review [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296: 121433.

[3] Wang M, Wu Y, Li Y D, *et al*. Progress in toughening poly (lactic acid) with renewable polymers [J]. Polymer Reviews, 2017, 57: 557-593.

[4] 单梦瑶, 杨操, 张世科, 等. 聚乳酸增强增韧的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 183-190.
Shan M Y, Yang C, Zhang S K, *et al*. Progress in reinforcing and toughening of polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 183-190.

[5] Gurunathan T, Chung J S, Nayak S K. Reactive compatibilization of biobased polyurethane prepolymer toughening polylactide prepared by melt blending [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2016, 24: 287-297.

[6] He Y S, Zeng J B, Liu G C, *et al*. Super-tough poly (L-lactide)/crosslinked polyurethane blends with tunable impact toughness [J]. RSC Advances, 2014, 4: 12857-12866.

[7] Ma P, Hristova-Bogaerds D, Goossens J, *et al*. Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents [J]. European Polymer Journal, 2012, 48: 146-154.

[8] Shuai X, He Y, Asakawa N, *et al*. Miscibility and phase structure of binary blends of poly (L-lactide) and poly (vinyl alcohol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 762-772.

[9] 成培芳, 马晓芳, 胡健, 等. PCL/PLLA共混体系的微相分离结构调控及力学性能和气体水蒸气阻隔性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(6): 23-30.
Cheng P F, Ma X F, Hu J, *et al*. Microphase separation structure regulation of poly (ε-caprolactone)/poly(L-lactide) blends and its mechanical, gas and water vapor barrier properties [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(6): 23-30.

[10] Di Lorenzo M L. Poly (L-lactic acid)/poly (butylene succinate) biobased biodegradable blends [J]. Polymer Reviews, 2021, 61: 457-492.

[11] 王莉梅, 云雪艳, 成培芳, 等. PBAT/PLLA/纳米SiO_2共混薄膜的制备及其包装特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 82-89.
Wang L M, Yun X Y, Cheng P F, *et al*. Preparation and packaging properties of poly(butylene adipate terephthalate)/poly(L-lactic acid)/nano silicon dioxide blend films [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 82-89.

[12] Zheng L, Wang Z, Li C, *et al*. Synthesis, characterization and properties of novel linear poly (butylene fumarate) bearing reactive double bonds [J]. Polymer, 2013, 54: 631-638.

[13] Yu Y, Wei Z, Leng X, *et al*. Facile preparation of stereochemistry-controllable biobased poly (butylene maleate-co-butylene fumarate) unsaturated copolyesters: a chemoselective polymer platform for versatile functionalization via aza-Michael addition [J]. Polymer Chemistry, 2018, 9: 5426-5441.

[14] Zheng L, Wang Z, Wu S, *et al*. Novel poly (butylene fumarate) and poly (butylene succinate) multiblock copolymers bearing reactive carbon–carbon double bonds: synthesis, characterization, cocrystallization, and properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 6147-6155.

[15] Tang T, Moyori T, Takasu A. Isomerization-free polycondensations of cyclic anhydrides with diols and preparation of polyester gels containing cis or trans carbon double bonds via photo-cross-linking and isomerization in the

gels [J]. Macromolecules, 2013, 46: 5464-5472.

[16] Yun X Y, Li X F, Pan P J, *et al*. Nanostructured poly(L- lactic acid)- poly(ethylene glycol)- poly(L- lactic acid) triblock copolymers and their CO_2/O_2 permselectivity [J]. RSC Advances, 2019, 9: 12354-12364.

[17] 张娜, 蔡仲雨, 常俊标. 红外光谱监测聚富马酸二羟丙酯及其共聚物的合成研究[J]. 光谱学与光谱分析，2010, 30(1): 35-37.
Zhang N, Cai Z Y, Chang J B. FTIR Study on the synthesis of poly(propylene fumarate) and its copolymer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(1): 35-37.

[18] 胡健, 陆浩, 张靳,等. PLLA-r-PCL无规共聚物的结构调控及热学性能、力学性能和气体阻隔性能 [J]. 高分子材料科学与工程，2019, 35(11): 74-81.
Hu J, Lu H, Zhang J, *et al*. Structural control of poly (L-lactide)-r- poly (ε- caprolactone) random copolymer and its thermal, mechanical and gas barrier properties [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11): 74-81.

[19] Dong T, Yu Z, Wu J, *et al*. Thermal and barrier properties of stretched and annealed polylactide films [J]. Polymer Science Series A, 2015, 57: 738-746.

[20] 张也. 生物可降解聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混物及薄膜的制备与性能研究[D]. 长春:长春工业大学, 2022.
Zhang Y. Preparation and performance investigation of biodegradable poly(butylene adipate- co- terephthalate) blends and films [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2022.

Preparation of Highly Flexible PLLA/P(LA-BF) Membranes and Their Thermal, Mechanical, and Rheological Properties

Jian Hu, Jiaxin Bai, Xueyan Yun, Bo Liu, Tao Sun, Jiatao Zhang, Tungalag Dong

(*College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China*)

ABSTRACT: Poly(L- lactic acid- butyrate fumarate) copolymers(P(LA- BF)) were synthesized by melt polycondensation. Further, PLLA/P(LA-BF) membranes with different component ratios were prepared by co-blending P(LA-BF) with PLLA. The polymerization of P(LA-BF) was analyzed by NMR and FT-IR. Studies show the synthesis of P(LA-BF) copolymer in amorphous state. Crystallization, thermal, and mechanical properties of PLLA/P(LA-BF) membranes were evaluated by WAXD, DSC and tensile testing machines. Results show that the addition of P(LA-BF) does not change the crystallization ability of PLLA, and the membranes remain in amorphous state. Meanwhile, PLLA and P(LA-BF) exhibit excellent compatibility. The addition of P(LA-BF) improves the motility and flexibility of PLLA chain segments, and thus PLLA/P(LA-BF) membranes exhibit high flexibility. With the increase of P(LA-BF) content, the elongation at break increases up to 352.5% of PLLA/P(LA-BF)60, which is about 104 times of pure PLLA; the plastic deformation of the membrane before fracture becomes more pronounced, showing a bundle-like drawing shape with tough nest when the content of P(LA-BF) is 80%. In addition, the rheological properties show that PLLA/P(LA-BF) 40, PLLA/P(LA-BF)60, and PLLA/P(LA-BF)80 all exhibit Newtonian fluid characteristics, effectively improving the flowability of PLLA melt during processing.

Keywords: poly(L-lactic acid); poly(L-lactic acid-butylene fumarate); mechanical properties; rheological properties