http://pmse.scu.edu.cn

以环氧大豆油为反应型相容剂制备超韧阻燃聚乳酸复合材料

江德志，范家鑫，闫成宇，黄吟秋，唐龙祥
（合肥工业大学 化学与化工学院，安徽 合肥 230009）

摘要：聚乳酸（PLA）的脆性与易燃性限制了其更为广泛的应用。文中以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）为阻燃剂、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）为增韧剂、环氧大豆油（ESO）为反应型增容剂，研究了ESO的加入对PLA/PBS/DOPO复合材料性能的影响。力学性能测试、差示扫描量热分析、热重分析、动态力学热分析、扫描电子显微镜、极限氧指数(LOI)及垂直燃烧（UL-94）等测试结果表明，ESO明显提高了PLA与PBS间的相容性。PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5)复合材料的综合性能最为优异，断裂伸长率达到了153.12%，较纯PLA提升了30倍，拉伸强度为34.44 MPa，冲击强度为18.13 kJ/m^2，增韧效果显著；LOI达到了26%，UL-94测试达到了V-0级别，获得了同时具有优异力学性能和阻燃性能的复合材料。

关键词：聚乳酸；聚丁二酸丁二醇酯；环氧大豆油；增韧改性；阻燃改性；反应性增容
中图分类号：TQ323 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0071-10

据报道，2021年全球石油基塑料生产总量超过了3.67亿吨[1]，而石油基塑料难以降解，会造成不可逆的环境污染，并严重威胁人们的健康[2]，同时全球石油资源日益短缺，传统塑料的来源也会受到影响[3]，因此需要生物基可降解塑料来代替石油基塑料，以应对目前的环境污染问题和石油枯竭的威胁。聚乳酸（PLA）作为一种来源于淀粉发酵的线型脂肪族聚酯，具有优异的力学强度、加工性能和生物相容性，并且能完全被生物降解[4]，有望未来在各领域代替石油基塑料发挥作用[5]，但PLA的一些缺点，如固有脆性和易燃性又限制了它的进一步应用[6]。虽然，目前有很多研究者正在尝试解决PLA的这些缺陷[7]，但能同时解决脆性和易燃性的研究较少。

PLA增韧主要是通过与其他高分子量的柔性材料共混来实现，如聚丁二酸丁二醇酯（PBS），它是一种可生物降解的聚酯，具有高张力、强韧性和优异的生物相容性[8]，PBS和PLA共混可以有效地改善PLA的脆性，同时保留PLA的生物降解性和生物相容性；但是PLA与PBS之间的相容性较差[9]，导致两者的简单共混物综合性能较差，而添加合适的相容剂可以有效解决这一问题[10]。

反应型增容剂可以通过化学反应，于熔融共混过程中在PLA与PBS的分子链之间形成化学键，以显著增强PLA与PBS之间的界面效应和相容性。Dogan等[11]以赖氨酸二异氰酸酯（LDI）为反应型增容剂，对PLA/PBS共混物进行了增容研究。LDI的异氰酸酯基团与聚合物的羧基和羟基反应生成的接枝共聚物分布于两相界面处，能提升界面间的黏附性，起到了显著的增容作用，同时提高了PLA/PBS共混物的拉伸强度和韧性。但大部分反应性增容剂价格昂贵，制备过程复杂，限制了它们更为广泛的应用。

将阻燃剂物理混合到聚合物基体中是最常用的阻燃方法之一，能有效改善PLA的易燃性[12]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）由于其良好的热稳定性、抗氧化性和耐水解性而日益受到研究者的关注，并且已经被用作合成各种有机磷化

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0207
收稿日期：2022-12-02
基金项目：国家自然科学基金资助项目 (62275072)
联系人：唐龙祥，主要从事高分子材料改性研究，E-mail: tanglx@hfut.edu.cn

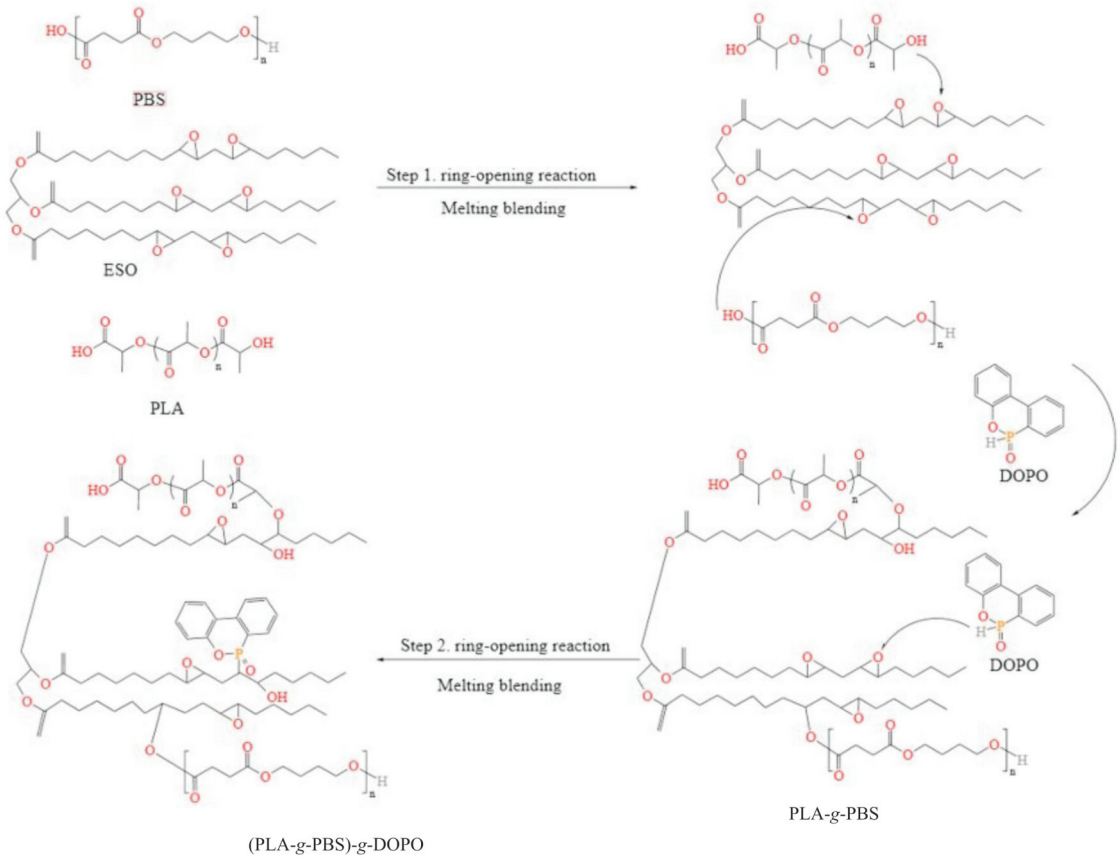


Fig. 1 Predicted reaction mechanisms for the PLA/PBS/ESO/DOPO composites

合物阻燃剂的起始原料[13]。但是，向PLA中添加含DOPO阻燃剂会导致复合材料力学性能变差，因此需要解决两者的相容性问题。

本文采用磷系阻燃剂DOPO对PLA进行阻燃改性，选择PBS为增韧剂对PLA进行增韧改性，同时添加环氧大豆油（ESO）为反应型增容剂，增容机理示意图如Fig. 1所示。利用ESO的环氧基团在熔融共混过程中与PLA和PBS的端—OH/—COOH基团以及DOPO的—PH基团发生开环反应，生成接枝共聚物分布在相界面以提升PBS和DOPO在PLA中的分散及界面黏结力，且ESO属于小分子，具有增塑作用，亦可提升PLA的韧性。本文详细地研究了ESO的添加比例对PLA/DOPO/PBS/ESO复合材料阻燃性能、燃烧行为、热性能及力学性能的影响，并获得了同时具有良好力学性能和阻燃性能且完全生物降解的聚乳酸材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸：L175，上海阿拉丁试剂有限公司，密度1.24 g/cm^3；环氧大豆油：E8088，上海麦克林生化科技有限公司，分析纯，环氧值为6.5%，M_w=975.399；聚丁二酸丁二醇酯：FD92PB，泰国PPT化学有限公司，密度1.26 g/cm^3；9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物：D806521，上海麦克林生化科技有限公司，纯度为97%，M_w=216.17。

电热恒温真空干燥箱：HS-9030A型，上海和晟公司；转矩流变仪：XSS-300型，上海科创公司；平板硫化机：XLB-D型，上海轻工机械公司；万能裁样机：ZHY-25型，河北省承德试验机厂；材料电子万能试验机：AGX-V100KN，日本岛津公司；极限氧指数测试仪：HC-2型，南京江宁分析仪器有限公司；水平垂直燃烧测试仪：CZF-3型，南京江宁分析仪器公司；电子万能试验机：CMT-4000型，深圳新三思公司；差示扫描量热仪：Q2000，美国TA公司；热重分析仪：TG-STAAA9F3型，德国耐驰公司；扫描电子显微镜：Gmini-500型，德国蔡司公司；动态力学热分析仪：DMA 242E型，德国耐驰公司；

1.2 试样制备

先将PLA和PBS颗粒在80 ℃的真空烘箱中干

Tab. 1 Mechanical properties of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

	Tensile strength σ_t /MPa	Elongation at break ε /%	Impact strength σ_i /(kJ·m^{-2})
PLA	47.39	10.02	2.88
85/10/0/5	34.12	13.79	3.12
83/10/2/5	32.53	33.39	7.21
81/10/4/5	33.79	123.67	12.65
79/10/6/5	34.44	153.12	18.13
77/10/8/5	31.34	137.42	20.36
75/10/10/5	25.52	97.51	24.65

燥24 h,实验通过两步法加工PLA。首先将称量好的PLA和PBS及ESO加入转矩流变仪在190 ℃以60 r/min的转速混合6 min,再加入称量好的DOPO继续混合6 min。固定PBS和DOPO的质量分数为10%和5%,改变ESO的质量分数分别为0%,2%,4%,6%,8%和10%,按照添加ESO比例将复合材料分别命名为PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5),PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/2/5),PLA/PBS/ESO/DOPO(81/10/4/5),PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5),PLA/PBS/ESO/DOPO(77/10/8/5)和PLA/PBS/ESO/DOPO(75/10/10/5)。每组样品通过平板硫化机在200 ℃模压成型,并制备成供使用的测试样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试:根据GB/T528-2009标准进行拉伸试验,拉伸速率50 mm/min,每组性能测试取5根样条取平均值;缺口冲击强度按照GB/T1843-2008标准进行,摆锤能量为4 J,每组性能测试取5根样条取平均值。

1.3.2 差示扫描量热分析(DSC):在氮气氛围下将样品首先从室温以40 ℃/min的速率升温至220 ℃,保温5 min以消除热历史;再以10 ℃/min的速率降温至20 ℃,保温5 min;再以10 ℃/min的速率升温至220 ℃,得到样品的DSC曲线。

1.3.3 热失重分析(TG):在氮气氛围下将样品以10 ℃/min的速率从25 ℃升温至800 ℃,得到样品的热失重曲线。

1.3.4 动态力学热分析(DMA):采用动态力学热分析仪进行。样品尺寸为50 mm×10 mm×4 mm,在三点弯曲模式下将样品以3 ℃/min的速率从－50 ℃升到100 ℃,频率保持在1 Hz,得到样品的动态力学性能曲线。

1.3.5 扫描电子显微镜(SEM):用扫描电子显微镜在5 kV下观察断口的微观结构。首先,将样品在液氮中浸泡30 min后进行冷裂处理,得到冷冻断裂表面。然后在25 ℃,用甲醇-水溶液腐蚀12 h,去除聚乳酸的无定形相,得到腐蚀后的低温裂纹面;再者,常温冲击断口直接从经过冲击试验的样品中获得。所有断口在测试前经真空干燥24 h并喷金处理。

1.3.6 极限氧指数测试(LOI):根据ASTM D2863-77标准在极限氧指数分析仪中进行,测试样条尺寸为100.0 mm×6.5 mm×3.0 mm。

1.3.7 垂直燃烧试验(UL-94):根据ASTM D6413标准在UL-94垂直测试箱中进行,测试样条尺寸为100.0 mm×13.0 mm×3.0 mm。

1.3.8 锥形量热测试(CCT):根据ASTM E1354标准在锥形量热仪中进行,测试样条尺寸为100.0 mm×100.0 mm×4.0 mm。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

Fig.2为PLA及其复合材料的应力-应变曲线,具体数据列于Tab.1中。由Tab.1可见,纯PLA的断裂伸长率仅有10%,是种脆性材料,在不加入相容剂ESO的情况下,即使加入了增韧剂PBS,其断裂伸长率基本没有提升。随着ESO的添加量增加,当ESO质量分数为4%时复合材料的断裂伸长率显著提升,并且PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5)比例样品达到了最大值153.12%,相较于未增容体系提升了10倍以上,说明ESO的加入可以显著提升PLA/PBS/DOPO体系的相容性。然而,随着ESO添加量的进一步增加,复合材料的断裂伸长率逐渐降低,且拉伸强度有一定程度的下降,说明此时过量的ESO在PLA/PBS/ESO复合材料中起到的增塑作用超过

了其增容作用，而另一种可能的原因是，过量的ESO使PLA链段发生了自交联反应生成了PLA-*g*-ESO凝胶，而凝胶含量提高会影响PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料的成型。随着ESO添加量的增加，PLA复合材料的冲击韧性持续提升。当ESO的质量分数为6%时能发挥最好的增容效果，此时复合材料的综合性能较为优异。

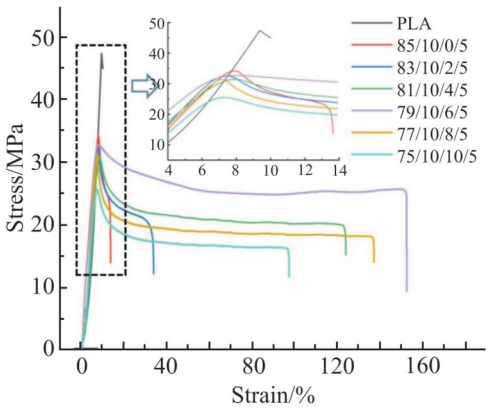


Fig. 2 Stress- strain curves of neat PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

Tab. 2 DSC data of PLA and its composites

Sample	T_g/℃	T_{cc}/℃	T_m/℃
PLA	61.2		175.8
PBS			109.2
85/10/0/5	58.9		168.6
83/10/2/5	50.4	90.3	169.1
81/10/4/5	49.2	87.4	169.7
79/10/6/5	48.2	89.3	170.8
77/10/8/5	50.2	90.2	170.6
75/10/10/5	51.4	88.8	170.1

2.2 热力学行为分析

聚合物的玻璃化转变和结晶与其力学性能密切相关[14]，PLA及其复合材料的玻璃化转变、结晶与熔融行为通过DSC进行研究。Fig.3是DSC第2次升温曲线，相应的DSC分析数据列于Tab.2中。如Fig.3和Tab.2所示，纯PLA玻的璃化转变温度（T_g）为61.2 ℃，熔点（T_m）为175.81 ℃，在与10%的PBS和5%的DOPO熔融共混后，PLA的T_g仅略微降低（61.2 ℃降至58.9 ℃），这是因为PLA和PBS的链段相互渗透，使体系的分子链柔性提升，降低了PLA分子链间的作用力，使分子链段能在更低的温度开始运动，也说明二者相容性较差。而随着2% ESO的加入，PLA/PBS/ESO/DOPO共混体系的T_g由58.9 ℃降低至50.4 ℃，这可能是由于ESO的链式反应通过形成支化共聚物提升了相容性，并且共聚物增加了分子链的柔顺程度并提升了链段的运动能力。对于复合材料的结晶性能，Fig.3显示纯PLA的曲线并没有明显的结晶放热峰，这是因为PLA分子中含有大量的酯基，致使分子链的规整性受限，同时基团间的相互作用也导致链段的运动能力受到一定的限制，阻碍了分子链的有序排列，而PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/4/5)样品结晶峰的出现可能是因为ESO的塑化效应促进了PLA链的移动性和重排[15]，同时DOPO也可能作为PLA的成核剂，而PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料的T_{cc}和T_m也表现出与T_g相似的下降趋势。

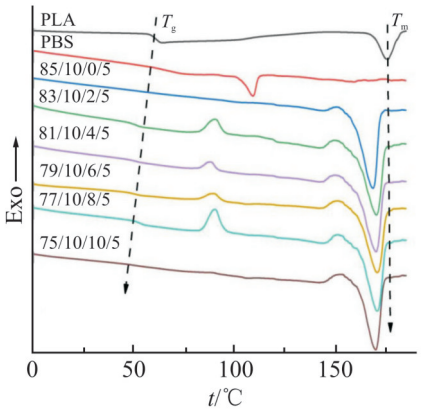


Fig. 3 DSC curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

2.3 热失重分析

PLA，PBS及其混合物的TGA和DTG曲线如Fig.4和Fig.5所示，相应的热稳定性参数列于Tab.3中。PLA在345.0 ℃开始分解，在397.9 ℃几乎没有残留物。PBS起始分解温度为289.2 ℃，这会影响共混体系的热性能。其中PBS的热失重明显分为2段进行，分解曲线于575.4 ℃趋于稳定。对于PLA和PBS的热降解温度，随着PBS和DOPO的加入，复合材料的初始分解温度降低，这可能是由于PBS增强了PLA的酯交换反应，促进了复合材料的热降解[16]。此外，ESO对复合材料热稳定性的影响是复杂的。根据Tab.3所示的结果，添加ESO会使复合材料的初始分解温度($T_{5\%}$)降低约47.5 ℃，这可能是因为ESO增强了PLA分子链的运动能力，使降解产物更容易在基质中扩散。而最大降解速率温度（T_{max}）及最终分解温度（T_{final}）的提升则归因于ESO热失重的自然特性和体系结晶度的提高。这也可能部分归因于ESO的溶解和相分离，因为ESO分散在PLA中，最终形成一些空穴来减缓热扩散，这增

Tab. 3 Thermal stability parameters of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

	$T_{5\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{final}/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃
PLA	345.0	369.7	397.9	374.8	
PBS	289.2	414.3	575.4	345.6	434.7
85/10/0/5	288.3	364.6	425.6	367.7	
83/10/2/5	305.2	372.7	464.8	374.9	
81/10/4/5	290.6	362.0	433.6	366.4	
79/10/6/5	296.5	367.1	450.2	370.6	
77/10/8/5	296.2	364.2	449.9	365.0	
75/10/10/5	297.5	364.9	459.5	368.0	

加了复合材料的热稳定性。而复合材料的T_{max}及T_{final}的提升则证实了ESO的扩链原位增容反应提高了复合材料的热稳定性,宏观上提升了复合材料的耐热性。

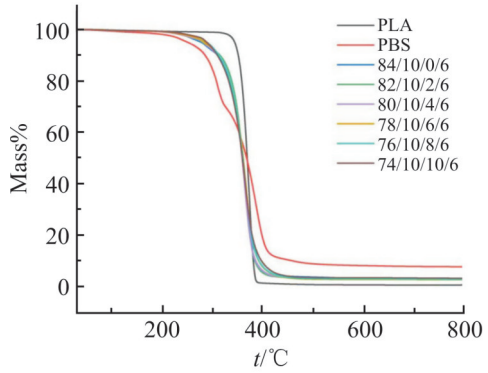


Fig. 4 TG curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

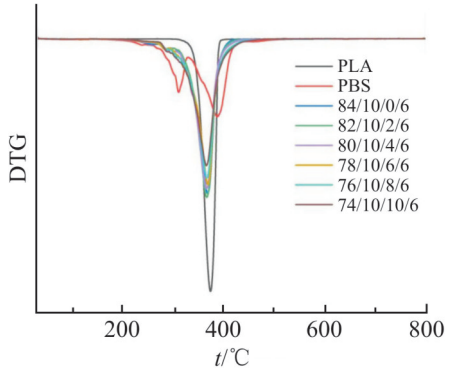


Fig. 5 DTG curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

采用动态力学热分析研究了复合材料的动态力学行为,如Fig. 6所示,与tanδ曲线峰值对应的温度为玻璃化转变温度(T_g)[17]。

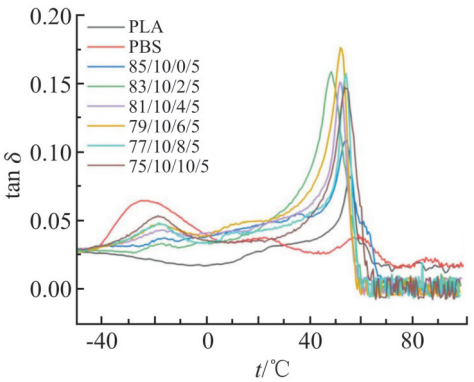


Fig. 6 Loss factor (tanδ) curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

Tab. 4 DMTA data of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

Sample	T_{g1}(PBS) /℃	T_{g2}(PLA) /℃	△T_g/℃
PLA		55.8	
PBS	-23.0		
85/10/0/5	-22.7	53.9	76.5
83/10/2/5	-21.6	48.5	70.1
81/10/4/5	-17.3	51.7	69.0
79/10/6/5	-18.2	52.0	70.3
77/10/8/5	-17.9	54.1	72.0
75/10/10/5	-17.9	54.9	72.8

由Fig.6可以看出,纯PLA的T_g为55.8 ℃,而纯PBS的T_g为 − 23.0 ℃,所有比例的PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料都显示出2个T_g,表明PBS和PLA在热力学上是不相容的。PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5)复合材料中PLA和PBS的T_g分别为53.9 ℃和 − 22.7 ℃,因此其T_{g1}和T_{g2}之差(△T_g)为76.5 ℃,略低于于纯PLA和纯PBS的78.8 ℃,这进一步表明PLA和PBS之间的相容性较差。而在添加ESO后,

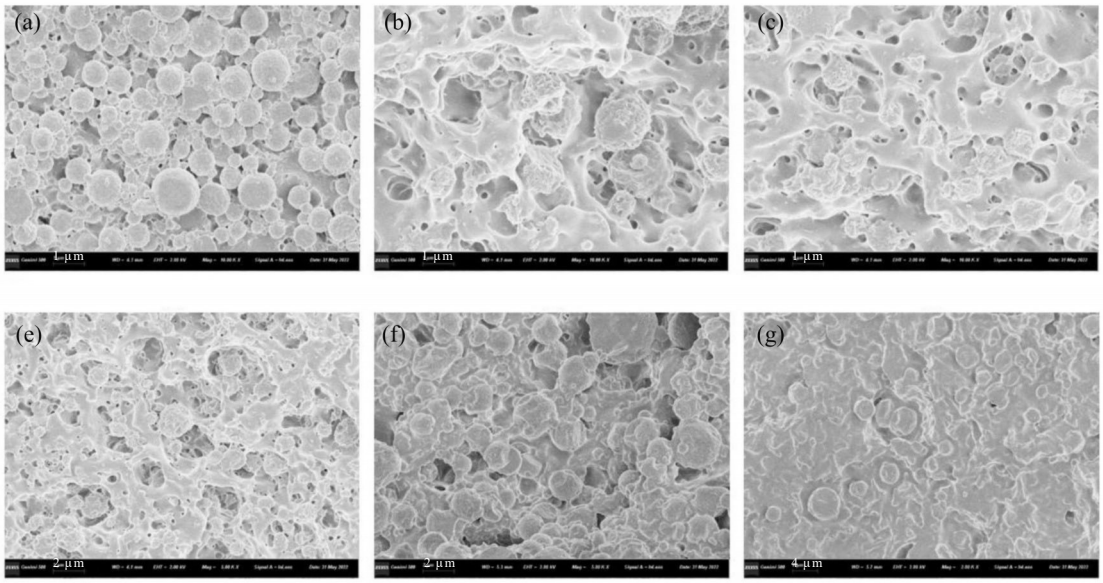


Fig. 7 SEM images of the quenched fracture surface of PLA/PBS/ESO/DOPO composites
(a): PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5); (b): PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/2/5); (c): PLA/PBS/ESO/DOPO(81/10/4/5); (d): PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5); (e): PLA/PBS/ESO/DOPO(77/10/8/5); (f): PLA/PBS/ESO/DOPO(75/10/10/5)

在PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/2/5)复合材料中，PLA的T_{g2}呈下降趋势，这是因为增容后部分PBS柔性链连接到PLA链结构上，导致其分子链运动能力提升。由Tab.4可见，复合材料的$\triangle T_g$先减小后增大。原因是在ESO含量较低时，增容作用起主要作用；当ESO质量分数高于4%时，高凝胶含量和交联结构占主导地位，导致T_{g2}升高。当ESO质量分数为4%时，复合材料的$\triangle T_g$最低，约为69.0 ℃，增容效果较好。此外，增容后的PLA/PBS/DOPO复合材料的损耗因子高于未增容样品，这可能是由于凝胶结构的存在增加了复合材料的黏弹性，提高了能量耗散模量。与未增容样品相比，增容样品的损耗峰变窄，因为交联点的存在干扰了原来的弛豫区。

2.4 表面形态分析

PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料冷冻断裂面的微观结构如Fig.7所示。从Fig.7(a)可以看出，当体系中未添加ESO时，断裂面处观察到典型的海岛结构，其中球状的PBS颗粒分散在PLA基体表面，相互之间几乎没有产生任何粘连，同时在Fig.7(a)中还有许多光滑的孔洞，这是部分PBS和DOPO粒子从PLA基质中剥离出来，表明PLA与PBS和DOPO之间的界面黏结不足。而在Fig.7(b)中，随着2%ESO的加入，PBS颗粒之间出现了明显的粘连结构，这是ESO在PBS和PLA之间形成的接枝共聚物。而在Fig.7(c,d)中，随着体系中ESO量的增加，复合材料中的粘连结构变得更加细致，分散相尺寸也逐渐减小，大多PBS颗粒和DOPO颗粒被部分包裹或嵌入到PLA基质中，这表明体系中生成了PLA-*g*-ESO-*g*-PBS及PLA-*g*-ESO-*g*-DOPO等接枝聚合物，而PLA-*g*-ESO-*g*-PBS的形成可以保证PBS和PLA基质之间形成强的界面黏结，从而提升复合材料的力学强度，韧性和延展性。随着ESO的进一步加入，如Fig.7(e,f)所示，样品甚至显示出两相界面的乳化现象：分散相PBS和基质PLA逐渐混溶，两相之间的界面逐渐消失。

各组样品的常温缺口冲击断面的SEM照片如Fig.8所示。由Fig.8(a)可知，未添加ESO的PLA/PBS/DOPO复合材料的断裂面较为平滑，PBS颗粒从PLA基体中剥离出来，证实了它们之间相容性较差，呈现出典型的脆性断裂行为。银纹和剪切屈服是聚合物/橡胶共混物的两种主要增韧机理[18]。Fig.8(a~f)显示了添加不同比例ESO的样品在剪切屈服过程的不同变形状态，在Fig.8(a)中，由于界面相互作用较差，一些PBS粒子变形较小，容易被拉出聚乳酸基质中，当剥离发生时，PBS颗粒起到应力集中的作用。在Fig.8(b~f)中随着反应型增容剂ESO含量的增加，PLA与PBS之间的界面相互作用增强，PBS粒子与PLA基体的结合更加紧密，冲击断口表面变得更加粗糙，微观上表现出更稳定的镶嵌结构，加入2%~6%ESO的PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料表面甚至出现空穴结构。ESO本身可作为小分子增塑剂，随着相容剂ESO含量的增加，复合

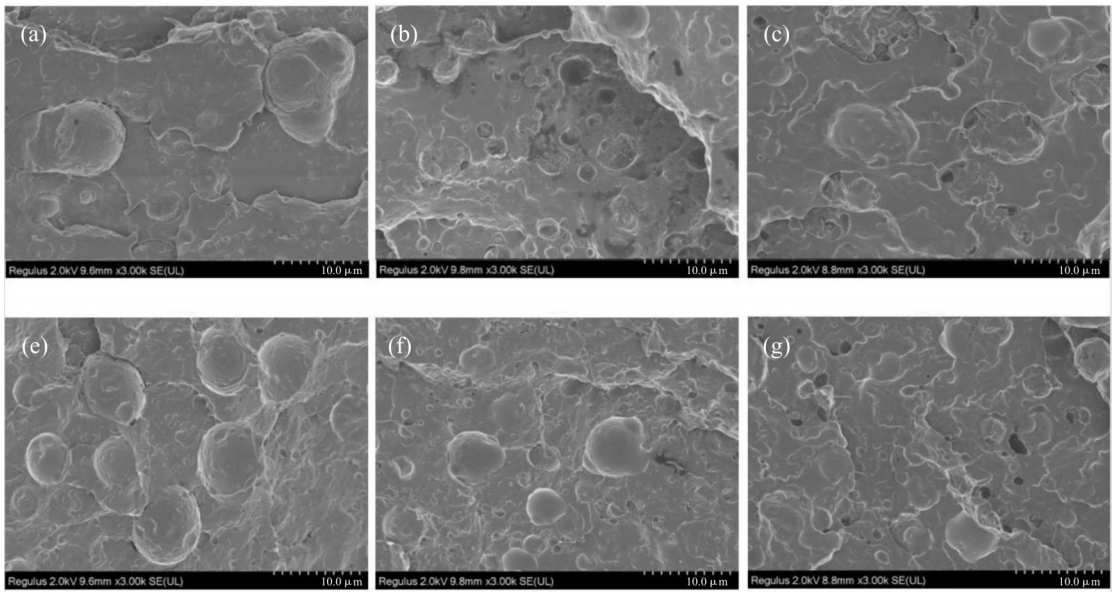


Fig. 8 Microstructure of the impact fracture surface of PLA/PBSESO/DOPO composites
(a): PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5); (b): PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/2/5); (c): PLA/PBS/ESO/DOPO(81/10/4/5); (d): PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5); (e): PLA/PBS/ESO/DOPO(77/10/8/5); (f): PLA/PBS/ESO/DOPO(75/10/10/5)

Tab. 5 Flame retardancy of neat PLA and its composites

Sample	t_1/s	t_2/s	Molten drop	Light cotton	UL-94	LOI /%
PLA	25.35	22.65	Yes	Yes	V-2	18
85/10/0/5	5.98	2.78	Yes	No	V-0	29.5
83/10/2/5	8.69	3.14	Yes	No	V-0	27.5
81/10/4/5	8.41	2.86	Yes	No	V-0	27
79/10/6/5	8.42	3.25	Yes	No	V-0	26.5
77/10/8/5	5.88	5.62	Yes	No	V-0	25.5
75/10/10/5	3.86	0.38	Yes	No	V-0	25

材料中各相的结合更加紧密，在断裂时能吸收更多的能量，复合材料也逐渐由脆性断裂向韧性断裂转变，说明ESO有效地提升了基体PLA与增韧剂PBS的相容性，分散了更多应力，实现了不同相间的应力传递，从而提升了复合材料的力学性能。SEM的实验结果证实相容剂ESO的加入能显著提升PLA/PBS/DOPO复合材料的冲击韧性。

2.5 阻燃性能分析

一般认为DOPO基阻燃剂在凝聚相和气相发挥作用：DOPO基阻燃剂在高分子材料燃烧时可形成聚磷酸、亚磷酸和磷酸，使材料表面脱水形成炭层，阻隔氧气和燃烧产生的热量向材料内部传递，实现凝聚相阻燃；同时，其在燃烧时产生的P·和PO·等自由基能够淬灭火焰中高活性的H·和HO·自由基，中断燃烧的链式反应，从而实现气相阻燃。PLA及其复合材料的阻燃性能测试结果列于Tab.5中。从Tab.5可以看出，纯PLA为UL-94 V-2等级，而其他添加5% DOPO的共混组分均能达到UL-94 V-0等级。尽管在所有样品的测试过程中都会有熔滴滴落，但熔滴滴落后不会点燃棉花。此外，PLA的极限氧指数（LOI）值低至18%，相比之下，PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5)组分复合材料的LOI值最高，为29.5%，而随着ESO加入量的增加，PLA/PBS/ESO/DOPO组分的LOI值呈现下降的趋势，由添加2% ESO的27.5%下降到添加10% ESO的25%，这可能是因为PLA/PBS/ESO/DOPO中的DOPO由于形成了DOPO-*g*-ESO而被ESO相很好地包覆，直到大部分ESO分解成小的挥发性燃料之后DOPO才可以降

解，导致过量ESO的加入反而降低了极限氧指数。

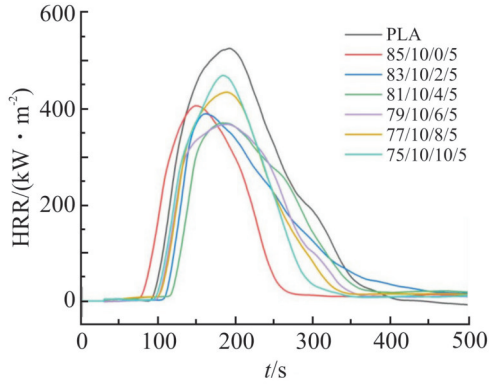


Fig. 9 HRR curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

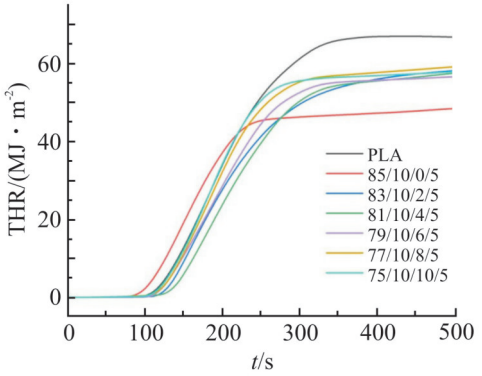


Fig. 10 THR curves of PLA and PLA/PBS/ESO/DOPO composites

锥形量热测试是一种用来模拟材料在火灾中真实表现的常用手段。为了进一步探究ESO与DOPO的添加对PLA燃烧行为的影响，对纯PLA及其复合材料进行了锥形量热测试，得到了热释放速率（HRR）和总放热量（THR）随时间变化的曲线（如Fig.9和Fig.10所示），燃烧后的残炭如Fig.11所示，详细数据列于Tab.6中。

如Fig.9，Fig.10和Tab.6所示，纯PLA点火时间（TTI）为75 s，峰值热释放率（PHRR）为526 kW/m^2，达到峰值热释放率的时间（TTPHRR）为190 s，产生的总热释放（THR）为66.95 MJ/m^3，最后留下炭残留约1.87%。对于PLA/TPU/ESO/DOPO复合材料，随着ESO添加量的增加，所有复合材料组分的PHRR均呈先下降后上升的趋势，当加入含量为2%的ESO时，复合材料的THR从48.89 MJ/m^{2}上升到58.59 MJ/m^2，进一步增加ESO含量不会提升复合材料的THR。这说明ESO的加入本身并不会影响PLA的阻燃效果，其更多的是通过抑制阻燃剂DOPO的分解来影响复合材料的阻燃性能，当ESO含量较低时，它通过与DOPO发生开环反应形成共价键促使DOPO在PLA中分散的更均匀，减少了DOPO的聚集，这时DOPO能更迅速地分解，所以PHRR先降低，而当ESO含量较高时则使得DOPO被包裹在ESO中，直到大部分ESO分解成小的挥发性燃料来支持燃烧之后DOPO才能分解，这就抑制了DOPO的阻燃作用，所以PHRR会再次升高，复合材料燃烧

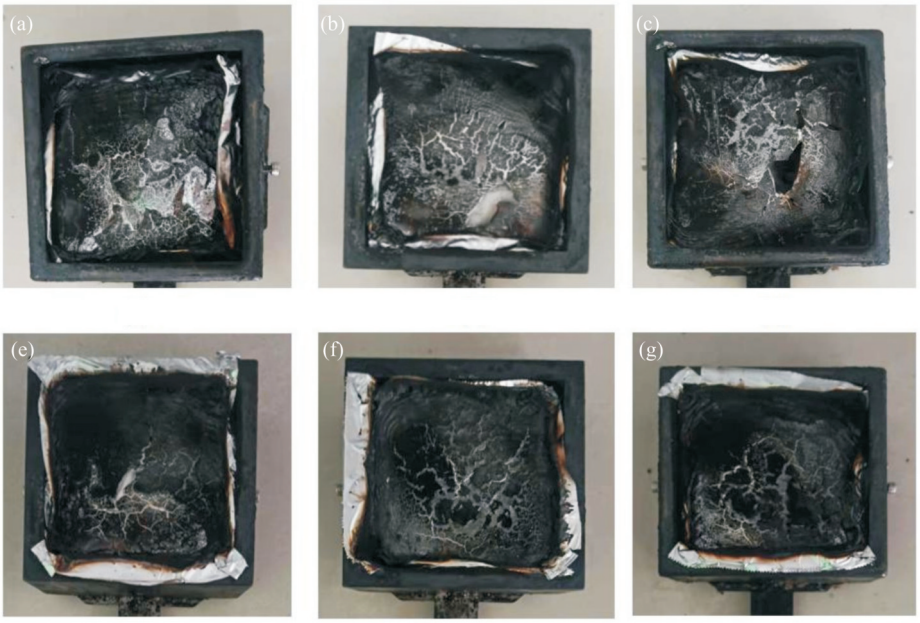


Fig. 11 Residual carbon from the burned composites

(a): PLA/PBS/ESO/DOPO(85/10/0/5); (b): PLA/PBS/ESO/DOPO(83/10/2/5); (c): PLA/PBS/ESO/DOPO(81/10/4/5); (d): PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5); (e): PLA/PBS/ESO/DOPO(77/10/8/5); (f): PLA/PBS/ESO/DOPO(75/10/10/5)

Tab. 6 Results from cone calorimeter for PLA and PLA/TPU/ESO/DOPO composites

Samples	PHRR /(kW·m^{-2})	TTI /s	TTPHRR /s	THR /(MJ·m^{-2})	Mass loss /%
PLA	526.3282	75	190	66.95	1.87
85/10/0/5	406.6089	66	148	48.89	9.06
83/10/2/5	389.9264	92	160	58.59	1.76
81/10/4/5	370.7824	96	183	58.07	3.68
79/10/6/5	368.2064	85	188	56.90	5.32
77/10/8/5	434.9264	85	188	59.56	3.51
75/10/10/5	469.9071	82	183	58.27	1.33

之后的残炭量随着ESO含量先增加再降低也证实了上述设想。同时PLA/PBS/ESO/DOPO复合材料燃烧后呈现完整和致密的炭层,表面上没有大的裂纹(Fig.11),炭层可以作为良好的屏障,这种焦炭屏障不仅可以延缓热传递,还可以降低氧气和内部热解产物分别进入基质和火焰区的扩散速率,从而提高阻燃性[19]。

3 结论

本文通过熔融共混制备了一种同时具有较高韧性与阻燃性能的聚乳酸复合材料PLA/PBS/ESO/DOPO。选用生物基环氧大豆油(ESO)作为反应性增容剂,有效改善了PLA/PBS复合材料的相容性和力学性能。由于ESO具有较高的环氧值,在共混过程中容易与PLA和PBS的端—OH/—COOH以及DOPO的—PH基团发生环氧开环反应,形成的支化聚合物和微凝胶可乳化界面,减少两相晶格间的排斥作用,有效地提升了PBS与DOPO和PLA的相容性。PLA/PBS/ESO/DOPO (79/10/6/5)复合材料的断裂伸长率从5.8%提高到了153.12%,缺口冲击强度从3.41 kJ/m^{2}增加到18.13 kJ/m^2,拉伸强度为34.44 MPa,同时LOI为26%,并达到了UL-94 V-0等级。该法具有广泛的应用前景和显著的环保价值。

参考文献:

[1] Xu X, Dai J, Ma Z, *et al.* Manipulating interphase reactions for mechanically robust, flame-retardant and sustainable polylactide biocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2020,190: 107930.

[2] Chae Y, An Y J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: a review[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 387-395.

[3] Nagarajan V, Mohaty A, Misr K. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 46: 2899-2916.

[4] 樊炳宇,杨利,高尚,等.氯化1-羧甲基-3-甲基咪唑对PLA/POE-g-GMA共混物结构演化与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9): 61-64.
Fan B Y, Yang L, Gao S, *et al.* Effect of chlorinated 1-carboxymethyl- 3- methyl imidazole on the structural evolution and performance of PLA / POE- g- GMA blends [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021,37(9):61-64.

[5] Garlotta D. A literature review of poly (lactic acid)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9:63-84.

[6] Xu X B, Dai J, Ma Z R, *et al.* Manipulating interphase reactions for mechanically robust, flame- retardant and sustainable polylactide bio composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 107: 930-945.

[7] Rasabnml R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly (lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 338-356.

[8] 谢丽锦, 黄宏巍, 杨乐,等. 熔融共混制备PLA-g-MAH/EP对PLA/PBAT复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 75-80.
Xie L J, Huang H W, Yang L, *et al.* Effect of fused PLA-g-MAH / EP on the properties of PLA / PBAT composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019,35(7): 75-80.

[9] Chen G X, Kim H S, Yoon J S. Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(l- lactide)/poly (butylene succinate) blends[J]. Polymer, 2005, 46: 11829-11836.

[10] Feng F, Zhang L Y. Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119: 2778-2783.

[11] Dogan S K, Reyes E A, Rastogi S, *et al.* Increased impact strength of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 1813-1820.

[12] Zhang L Z, Li Y. Polydopamine induced natural fiber surface functionalization: a way towards flame retardancy of flax/poly (lactic acid) bio composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 154: 56-63.

[13] Tcomsdly B, Msabuerl H. A novel flame- retardant- free copolyester: cross- linking towards self- extinguishing and non-dripping[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2012, 22: 235-246.

[14] Xu J Z, Zhang Z J, Xu H, *et al.* Highly enhanced crystallization kinetics of PLA by PEG grafted graphene oxide simultaneously as heterogeneous nucleation agent and chain mobility promoter [J]. Macromolecules, 2015, 48: 4891-4900.

[15] Han Y, Shi J, Mao L, *et al.* Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 21779-21790.

[16] Li S, Hua Y, Tao Y, *et al.* Flame - retardancy and anti - dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly (lactic acid) [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 20:1114-1120.

[17] Han Y, Shi J, Mao L, *et al.* Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59:254-268.

[18] Huang J, Fan J, Cao L, *et al.* A novel strategy to construct co-continuous PLA/NBR thermoplastic vulcanizates: metal- ligand coordination- induced dynamic vulcanization, balanced stiffness-toughness and shape memory effect[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385:123828.

[19] Tang T, Chen X, Chen H, *et al.* Catalyzing carbonization of polypropylene itself by supported nickel catalyst during combustion of polypropylene/clay nanocomposite for improving fire retardancy[J]. Chemistry of Materials, 2020,17:2799-2802.

Effect of Epoxidized Soybean Oil Used as Reactive Compatibilizer on Properties of PLA/PBS/DOPO Composites

Dezhi Jiang, Jiaxin Fan, Chengyu Yan, Yinqiu Huang, Longxiang Tang

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

ABSTRACT: Polylactic acid (PLA) is limited by its brittleness and flammability to a wider range of applications. In this paper, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphafi-10-oxide (DOPO) was used as flame retardant, polybutylene succinate (PBS) as toughening agent, and epoxidized soybean oil (ESO) as reactive compatibilizer, and the effect of ESO addition on the properties of PLA/PBS/DOPO composites was investigated. The results of mechanical properties, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical properties analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM), limiting oxygen index (LOI), and vertical combustion test (UL-94) show that ESO can significantly improve the compatibility between PLA and PBS. And the PLA/PBS/ESO/DOPO(79/10/6/5) composite shows the greatest overall performance, with a elongation at break of 153.12%, which is 30 times higher than that of pure PLA, tensile strength of 34.44 MPa, and impact strength of 18.13 kJ/m^2, with a significant toughening effect; the LOI reaches 26%, the UL-94 test reaches V-0 level, the composite material with excellent mechanical properties and flame retardant properties was obtained.

Keywords: polylactic acid; polybutylene succinate; epoxidized soybean oil; toughening modification; flame retardant modification; reactive compatibilization