http://pmse.scu.edu.cn

聚合松香增容聚乳酸/聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)共聚物共混纤维的结构与性能

钱裕洁[1]，王文刚[1]，皮秋月[1]，王艳红[1]，侯秀良[1]，徐荷澜[1,2]，刘 鹏[3]
（1.江南大学 生态纺织教育部重点实验室，江苏 无锡 214122；2.南京海关纺织工业产品检测中心，江苏 无锡 214101；
3.上海市质量监督检验技术研究院，上海 200031）

摘要：以聚合松香(PR)为相容剂，采用熔融共混法制备了不同比例的聚乳酸/聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)(PLA/PBAT)共混纤维。采用拉伸试验、微观结构、热分析和流变测试分析评估了熔体和纤维的物化性能。PR的引入使得PBAT和PLA的玻璃化转变温度及熔融温度降低，促进了PBAT相的均匀分散，分散相尺寸明显减小，增强了PBAT的非均相成核效应，提高了PLA的结晶温度，并在30%PR时观测到了直径小于2 μm的微纤结构。随着PBAT含量的增加，共混纤维的断裂伸长率与断裂强度均得到显著提升，断裂伸长率最多提高了近600%，同时断裂强度不仅得到了保留，还提升了200%左右。

关键词：聚乳酸；聚(己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯)；聚合松香；增容；共混纤维
中图分类号：TQ342 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)07-0052-11

聚乳酸(PLA)是一种可再生、可生物降解的热塑性聚合物，具有良好的生物相容性[1~3]，因此，可以取代石油基聚合物作为塑料和纤维的原料，以解决石油基聚合物造成的资源短缺和环境污染等问题[4]。聚乳酸由于其与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的相似性、环保性和易加工性，已被广泛用于纤维制备[5]。然而，PLA由于其韧性低，往往需要对其改性来提升韧性，使具有更好的服用性能。

聚(己二酸丁酯-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)是一种芳香族脂肪族可生物降解共聚酯，被认为是生物塑料的理想共混组分。PBAT具有良好的力学性能、柔韧性和高断裂伸长率，以及良好的亲水性和熔融加工性能，同时能够在几周内完成自然降解[6,7]。然而，将PLA与PBAT共混通常会导致不满意的增韧效果，因为PLA与PBAT是不相容的[8]，使得直接通过与PBAT熔融共混来提高PLA的韧性变得困难。因此，如何提高相容性是优化PLA/PBAT材料性能的关键[9]。

目前，已经有一些PLA和PBAT的增容改性研究。主要方法包括添加纳米粒子、添加嵌段/接枝共聚物、使用两亲性类均聚物物质、使用扩链剂类物质等。其中，Wang团队制备了单甲氧基聚乙二醇-聚乳酸(MPEG-PLA)共聚物，作为PLA和PBAT共混物的相容剂，实现了共混物296%的断裂伸长率，是原始PLA/PBAT的10倍[10]。然而，共聚物的合成在技术上具有挑战性，且应用成本也很高。Yang等[11]利用PMMA增容PLA/PBAT材料，降低了PLA和PBAT之间的界面应力，但是PMMA是不可降解的，对环境影响较大。Ma等[12]则使用过氧化二异丙苯作为相容剂增容PLA/PBAT，该相容剂减小了PBAT的结构域尺寸，增强了界面黏附性，将PLA共混物的断裂伸长率提高到300%，冲击强度提高到110 J/m。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0138
收稿日期：2023-08-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52303039)
通讯联系人：徐荷澜，主要从事生物质纺织材料研究，E-mail: xuhelan@jiangnan.edu.cn

松香及其衍生物作为高通用性和多功能性的天然添加剂，可与合成塑料基质和可生物降解基质结合[13, 14]。其中，聚合松香（Polymerized rosin，PR）成分复杂，是一种混合物。松香中树脂酸缩合形成的二聚体占大多数，其分子化学式为$C_{40}H_{60}O_4$，此外还有少量的松香和松香烃。与松香单体相比，PR性质更稳定，具有不结晶、软化点高、相容性好等优点。PR是松香的二聚体。齐浩彤等[15]证明了PR与聚乳酸之间有着优异的相容性，同时松香能够诱导PLA成纤，制备纳米纤维。PR作为二聚体小分子可以通过增塑其中一种组分以增加自由体积来促进第二组分的混溶。PR也被证明是提高共混物相容性和性能的高效相容剂。例如用于PBAT与聚己内酯（PCL）等共混物的增容改性，PR作为PBAT的结构域的尺寸控制剂，减小了PBAT的粒径尺寸[16]。这些研究表明，PR有极大潜力作为PLA与PBAT之间的增容剂。并且PR天然可降解，完全不会污染环境。同时物理共混操作简便，不会产生有毒的副产物。

本工作的主要目的是利用PR增容PLA/PBAT共混物。本文详细研究了PR及PBAT含量变化对PLA/PBAT/PR共混物/纤维分散相形态、热性能、流变学和力学性能的影响。本研究为制备性能更高的PLA/PBAT环保共混物提供了一种经济、简单、可行的策略。

1　实验部分

1.1　主要原料

聚乳酸：丰原FY801，熔点170 ℃，密度1.24 g/cm^3，熔融指数4 g/10 min（190 ℃/2.16 kg）；聚合松香：吉田化工工业用140；PBAT粒子：德国巴斯夫SE，Ecoflex®F=Blend C1200，PDI=1.70，T_g=-33 ℃，T_m=120 ℃；石油醚：分析纯，国药集团。所有材料在使用前于真空烘箱中80 ℃处理12 h，以去除残留水分，防止加工过程中发生水解。

1.2　试样制备

将真空干燥好的PLA/PR/PBAT然后按所设定比例混合均匀后加入造粒机,在设定的温度、螺杆转速和喂料速度条件下(挤出机各段温度为180 ℃，185 ℃，185 ℃，180 ℃，175 ℃和170 ℃,转速为75 r/min)共混挤出。物料挤出后经切粒机牵引、风冷、造粒。得到不同配比的混合粒子。

将混合粒子在双螺杆挤出机上进行共混纺丝试验，设置温度为170 ℃，通过自组装卷绕辊（D=24 cm）进行收集。编号命名与组分配比见Tab.1。

1.3　测试与表征

1.3.1　热稳定性能分析：为探究PLA，PR和PBAT在熔融过程中温度对其热稳定性的影响，采用Q500热重分析仪（美国TA Instruments，Inc.）对纯PR，PLA和PBAT进行分析。在氮气环境下，气体流速为50 mL/

Tab. 1　PLA/PBAT/PR blend sample number

Sample number	w(PLA)/%	w(PBAT)/%	w(PR)/%
PLA	100	0	0
PLA/PBAT	100	10	0
PLA/PBAT/10PR	90	10	10
PLA/PBAT/20PR	80	10	20
PLA/PBAT/30PR	70	10	30
PLA/PR	70	0	30
PLA/PR/5PBAT	70	5	30
PLA/PR/10PBAT	70	30	10
PLA/PR/15PBAT	70	15	30
PLA/PR/20PBAT	70	20	30
PLA/PR/30PBAT	70	30	30

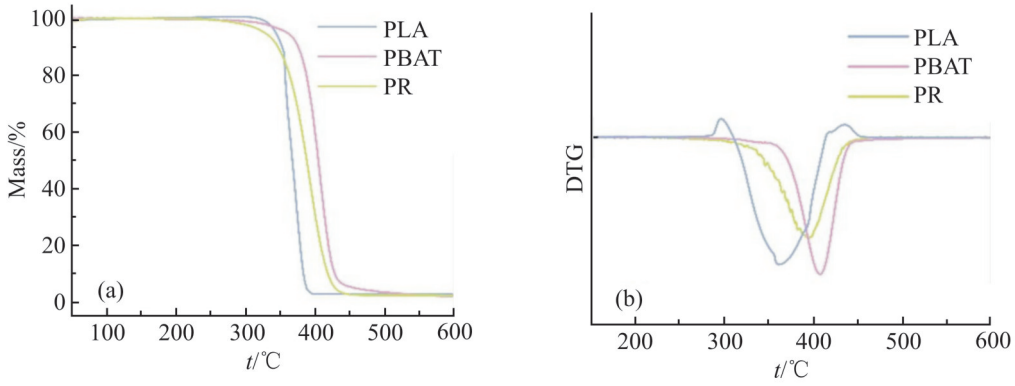


Fig. 1 (a) TG and (b) DTG curves of PLA, PR and PBAT

min，以10 ℃/min的升温速率从50 ℃升至600 ℃（样品为5 mg左右）。

1.3.2 形貌表征：在加速电压4 kV的高真空下，通过场发射扫描电子显微镜(Regulus 8100, 日本Hitachi）观察共混物横截面的形态。通过在液氮中低温断裂获得了PLA/PBAT/PR共混物的断裂表面，并喷涂了薄金层以提高样品的导电性。用于SEM观察的样品是从压制板上切下的。基于SEM图像，使用Nano Measurer 1.2软件分析样品中分散颗粒的直径，以计算尺寸分布。

1.3.3 差示扫描量热分析：将DSC Q200（美国TA Instruments，Inc.）用于测定PLA/PR/PBAT共混物在30～200 ℃之间的熔融和结晶特性。在氮气中以10 ℃/min的加热速率分析熔融性能，然后在200 ℃保持3 min以去除热历史。之后，以10 ℃/min将样品冷却至30 ℃进行结晶分析。

1.3.4 衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析：样品的化学结构通过Nicoletis10傅里叶变换红外光谱仪（美国赛默飞世尔科学公司）进行分析。在室温，以衰减全反射（ATR）模式记录共混物的FT-IR光谱，并在500～4000 cm^{-1}范围内扫描混合物的光谱，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为32次。

1.3.5 X射线衍射分析：PLA/PR/PBAT共混物的晶体结构通过D2型PHASER X射线衍射仪（德国Bruker）进行分析。该衍射仪在30 kV电压和10 mA电流下工作，具有Ni过滤的Cu Kα辐射（λ=0.15418 nm）。扫描在5°～60°之间进行。试验前，样品在100 ℃真空烘箱中加热2 h以使材料达到结晶平衡。

1.3.6 流变性能分析：在配备平行板测量系统（直径25 mm、间隙1 mm）的安东帕尔MCR302流变仪上进行。该试验在氮气环境中进行，以避免样品降解。在0.01%～10%范围内以1 Hz的频率进行动态应变扫描试验，以确定样品的线性黏弹性区域，在0.1～500 rad/s的角频率范围内，在0.1%的固定应变下进行SAOS测试。

1.3.7 力学性能测试：用XL-2型长丝试验机（中晨科技）测定了PLA/PR/PBAT长丝的力学性能。每个样本测试10次并取其平均值。标距长度和十字头速度分别为250 mm和500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

Fig.1为PLA\PR\PBAT的热失重曲线图。由图可知，PR约在200 ℃开始有质量损耗，在400 ℃分解最快；而PLA的开始分解温度在300 ℃左右，在360 ℃左右分解最快。其中，PLA的完全分解温度在370 ℃左右；PBAT的开始分解温度在300 ℃左右，在400 ℃左右分解最快。聚合物的热分解在后续纺丝过程中会导致产生凝胶，影响纤维的成型和质量。试验中应尽量避免聚合物的热分解，为防止PR，PLA和PBAT分解，后续纺丝温度需控制在200 ℃以内。

2.2 PLA/PR/PBAT共混物的截面形态和纤维形态

Fig.2显示了PLA，PLA/PBAT，PLA/PBAT/PR不同体系挤出物的冷断截面形貌和分散相的尺寸分布。如Fig.2(b)所示，PBAT相在PLA基体中聚集，形成明显的海岛状结构，表明PBAT与PLA相容性差。然而，在PLA/PBAT共混物中加入10%～30%的

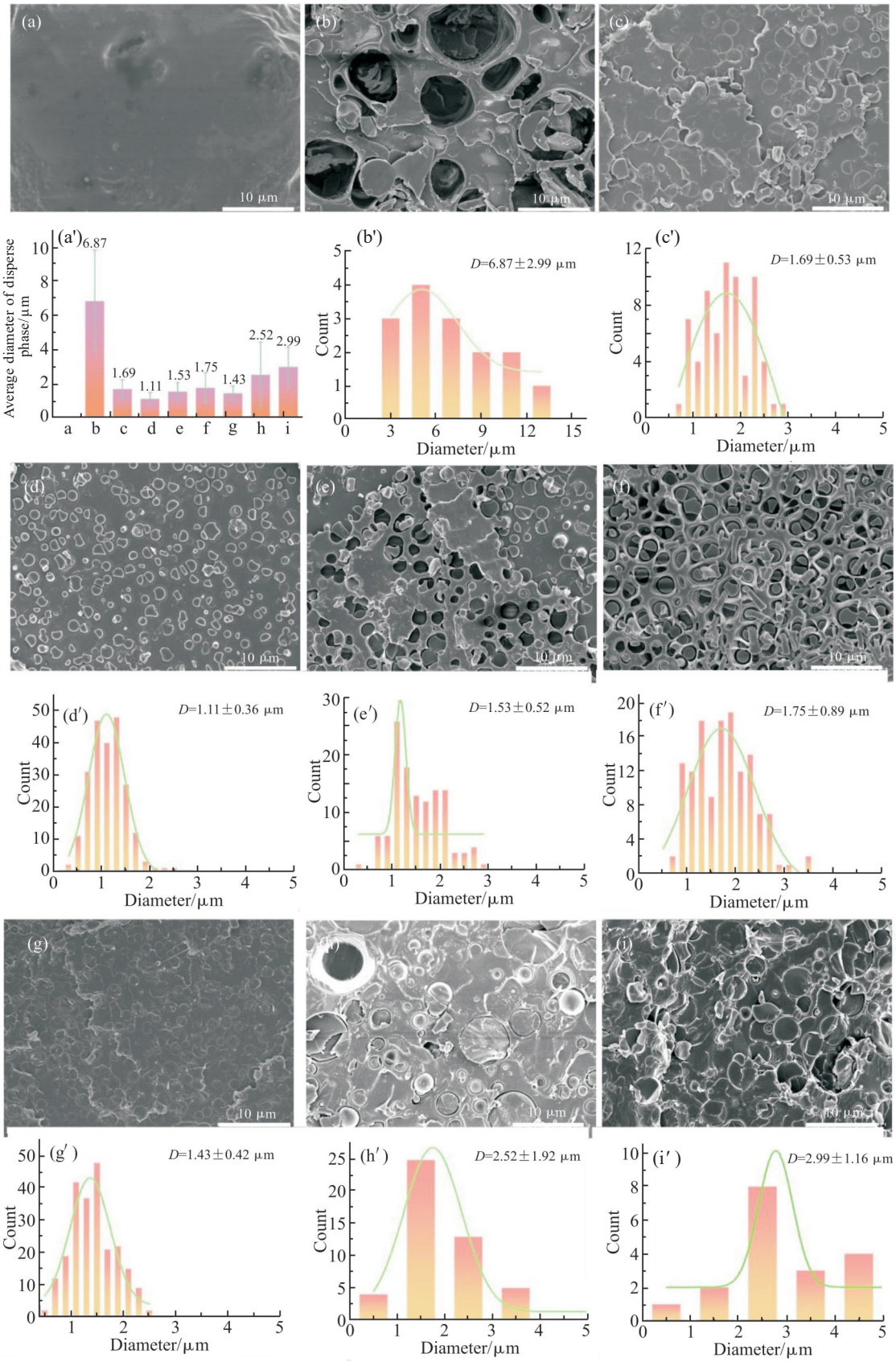


Fig. 2　(a)～(i) Frozen brittle fracture cross-section SEM of PLA/PR/PBAT extrudates with different ratios; (j) average particle size of dispersed phase, and (b')～(i') size distribution of dispersed phase

(a): PLA; (b): PLA/PBAT; (c): PLA/PBAT/10PR; (d): PLA/PBAT/20PR; (e): PLA/PBAT/30PR; (f): PLA/PR/5PBAT; (g): PLA/PR/15PBAT; (h): PLA/PR/20PBAT; (i): PLA/PR/30PBAT

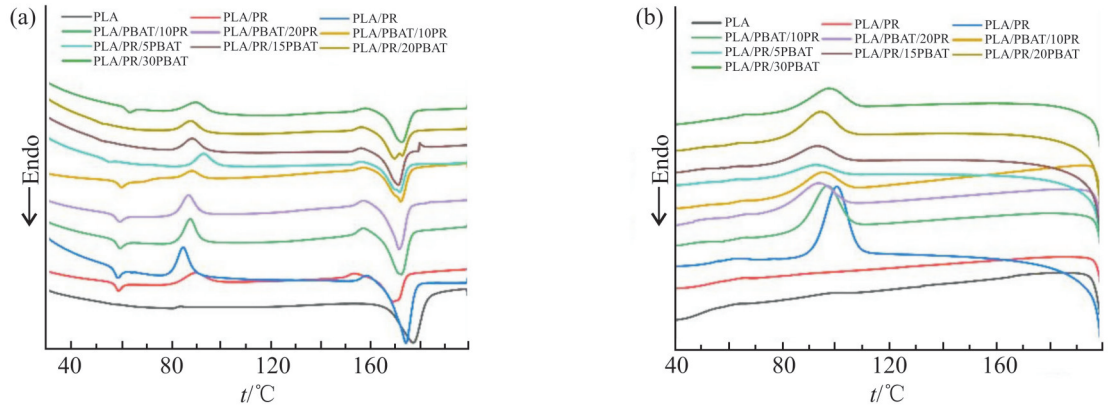


Fig. 3 DSC diagrams of PLA/PR/PBAT fibers with different proportions
(a): melting curves; (b): cooling curves

Tab. 2 Thermal performance parameters of PLA/PBAT/PR blends and corresponding pure polymers

Sample	T_g/℃	T_{cc}/℃	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	T_{mc}/℃
PLA	60.30	95.99		176.80	
PLA/PR	57.84	89.50	149.07	168.94	
PLA/PBAT	57.46	84.63	154.35	173.81	104.11
PLA/PBAT/10PR	58.17	87.40	152.14	171.94	96.75
PLA/PBAT/20PR	57.83	86.78	154.62	171.17	93.22
PLA/PBAT/30PR	59.00	88.21	152.48	171.82	94.62
PLA/PR/5PBAT	53.50	92.89	151.55	171.39	91.97
PLA/PR/15PBAT	52.53	88.31	151.85	170.83	92.56
PLA/PR/20PBAT	51.84	87.77	151.17	169.25	93.96
PLA/PR/30PBAT	51.99	89.96	151.59	172.33	96.91

PR后，分散相的平均尺寸显著减小，如Fig.8(c～e)所示。因此，可以推断，PR与PLA和PBAT都具有良好的界面亲和性，这使得PR可以定位在PLA和PBAT之间的界面层，在这个界面层中，当PR扩散到PLA基体中时，PBAT也可以借助PR组分实现一定的扩散，提高PLA/PBAT界面力。因此，共混物各成分之间的相容性得到了改善。PR作为一种良好的增容剂，促进了PBAT的分散，减小了分散相的尺寸。还可以观察到，对于PLA/PBAT体系，加入PR能显著降低分散相的粒径直径。对于PLA/PR体系，随着PBAT含量的增加，分散相粒径显著增加。当PBAT质量分数大于20%时，粒径变化明显，直径普遍大于2 μm。值得在意的是，当PR质量分数为30%时，小分子玻璃态物质熔融后体积增大程度显著高于大分子的情况，结合其软化受力时呈现出高取向自组装成纤的能力，利用高温/外力场中小分子玻璃态物质聚合松香的熔融流变自组装特性，可诱导聚乳酸高取向原位纳纤化。Fig.8(f)截面中的分散相部分成纤维状，且直径普遍小于2 μm，部分为纳米级。

2.3 结晶和熔融行为

用DSC研究了PR对PBAT和PLA熔融结晶行为的影响。Fig.3(a)是DSC第1次加热曲线，显示了3种主要转变：玻璃化转变、放热冷结晶和吸热熔融。

对于Fig.3(a)，当添加PBAT和PR时，共混物的T_g明显降低，纯PLA的T_g值为60.3 ℃，而该值显著下降至57.83 ℃（含有20%PR的PLA/PBAT的T_g）。T_g的降低是由于PR的饱和，PR作为润滑剂可促进链的运动。添加PR后，PLA/PBAT/PR共混物的T_m也

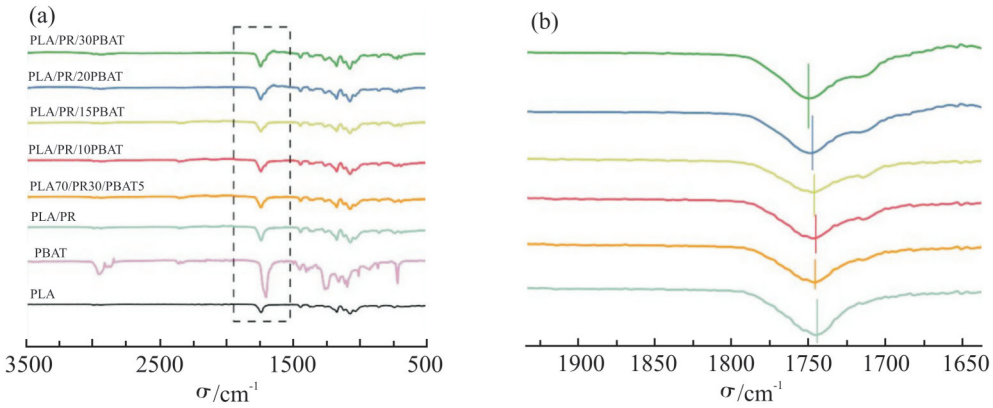


Fig. 4 FT-IR spectra of PLA/PR/PBAT blends and corresponding neat polymers
(a): 500～3500 cm^{-1}; (b): 1650～2000 cm^{-1}

Tab. 3 Crystallinity data of each component

Fiber number	Total peak area	Amorphous area	Crystallinity/ %
PLA	1258	1009	19.70
PLA/PR	1310	969	26.03
PLA/PBAT	2627	2540	8.30
PLA/PBAT/10PR	1847	1273	31.08
PLA/PBAT/20PR	3018	1846	38.83
PLA/PBAT/30PR	2603	1721	33.88

观察到相同的结果。176.8 ℃为原PLA的T_m，大幅降低至171.82 ℃（PLA/PBAT/30PR）。这证实PR对PBAT和PLA基体的增塑作用。

Fig.3(b)显示了不同共混物的结晶曲线。PR的引入使得纯PLA的T_{mc}由104.11 ℃降低至PLA/PR/5PBAT的91.97 ℃。增塑剂PR的加入可促进分子链的迁移，可在较低温度完成结晶。对于PLA相，由于其结晶能力较差，在冷却曲线中没有发现结晶峰。

2.4 红外光谱分析

Fig.4显示了PLA/PR/PBAT共混物和纯聚合物在500～3500 cm^{-1}范围内的FT-IR光谱。在Fig.4(a)中，纯PLA的FT-IR光谱在2998 cm^{-1}和2946 cm^{-1}处的谱带分别归属于CH_3不对称和对称伸缩振动，2920 cm^{-1}和2849 cm^{-1}处的峰值分别归属于CH不对称和对称伸缩振动，1752 cm^{-1}频带为C=O伸缩振动，1452 cm^{-1}和1384 cm^{-1}处的谱带分别归属于CH_3非对称和对称变形振动，1357 cm^{-1}处的峰值归因于CH变形和晶体CH_3对称变形，C—O—C伸缩、CH_3摇摆、C—O—C伸缩和C—CH_3伸缩分别发生在1181 cm^{-1}，1129 cm^{-1}，1082 cm^{-1}和1042 cm^{-1}处[17]。

与纯PLA相比，PBAT的化学结构非常相似，唯一的区别是苯环的存在。在1000～1210 cm^{-1}波段中，苯环的存在使得PBAT在FT-IR光谱中反射[18]。PLA和PBAT是2种不混容的聚合物，但PBAT的羰基使其在熔融和混合过程中与PLA部分相容[19]。这种相互作用可以从FT-IR光谱中观察到，特征峰由1745 cm^{-1}（纯PLA）迁移到1751 cm^{-1}（PLA/PR/PBAT共混物）。这些特征峰的迁移表明，PLA分子与PBAT分子之间存在一定的相互作用。同时PR的加入也使得PLA羰基的特征峰由1745 cm^{-1}迁移至1749 cm^{-1}。同时，通过红外并未观测到新基团的峰，表明共混物各组分之间并未发生化学反应，同时证明PR-PLA-PBAT三者间具有一定的相互作用 。

2.5 XRD分析

通过XRD研究了PR含量对PLA/PBAT共混纤维晶体结构的影响，结果如Fig.5所示。Fig.5中纯

PLA的结晶峰出现在15.6°。PBAT的引入使得结晶峰的强度变小，这符合PBAT抑制PLA结晶的结果[20]。对于PBAT的引入，PLA在2θ=15.6°处的峰偏移至14.9°处，左偏也正是因为掺入了比PLA主体更大的PBAT分子。通过计算结晶度发现，PR的引入显著改善PLA的结晶性能。纤维的结晶度较高时，其力学强度也会相应提高。同时具有更好的热稳定性，因此，PLA链更容易在界面处扩散聚集结晶。但是在共混体系中并未发现PBAT的结晶峰。

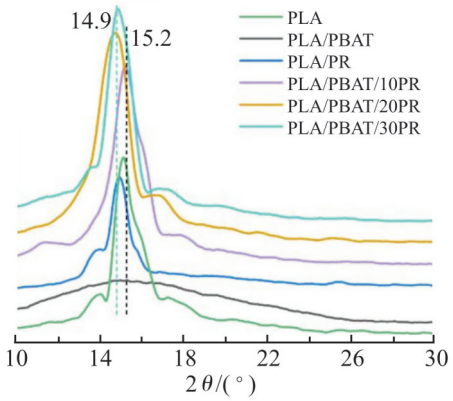


Fig. 5 XRD patterns of PLA/PBAT/PR blends

2.6 相容性分析

真实物质表现出线性黏弹行为的刺激区域是指当外部施加力或应变时，物质表现出线性黏弹性质的特定区域。在这个刺激区域内，可以准确地获得真实物质的线性黏弹区。线性黏弹区是指物质在应力和应变之间呈现线性关系的区域。要获得真实物质的线性黏弹区，可以采用例如流变测试等方法来施加不同程度的应力或应变，并测量相应的物质响应。通过这些测试数据，可以计算得到物质的模量、柔量和零切黏度等线性黏弹性能参量，为进一步研究和应用提供必要的基础。

小角振荡剪切(SAOS)试验是一种测量共混聚合物体系界面张力的流变学方法,通过施加小振幅的剪切应变来研究材料的界面张力和黏弹性质。在进行SAOS试验之前，首先需要进行动态应变扫描试验。动态应变扫描试验在0.01%～10%的应变范围内以1 Hz的频率进行，其目的是确定样品的线性黏弹性区。

理想弹性用胡克定律描述，即应力正比于应变而与应变速率无关；理想黏性用牛顿流体定律描述，即应力正比于应变速率而与应变无关。2个定律中，响应对刺激呈现为线性相关，基于此，定义应力对应变的线性比值为模量，而应力对应变速率的线性比值为黏度。Fig.6虚线框选的范围内储能模量和损耗模量彼此不成线性关系，为共混体系的线性黏弹区，剪切应变范围在0.1%～1%内。本文后续流变实验剪切应变恒定选择0.1%。

在0.1～1000 rad/s的角频率范围内，在0.1%的固定应变下进行SAOS测试。

基于聚合物的黏弹性行为，Han等提出Han图，即lg G'与lg G''之间的关系（G'是储能模量，G''是损耗模量），以分析聚合物共混物的相容性[21]。对于相容性共混物，lg G'-lg G''曲线显示出与共混物组成无关的相关性。采用与SAOS测试相同的方法，获得

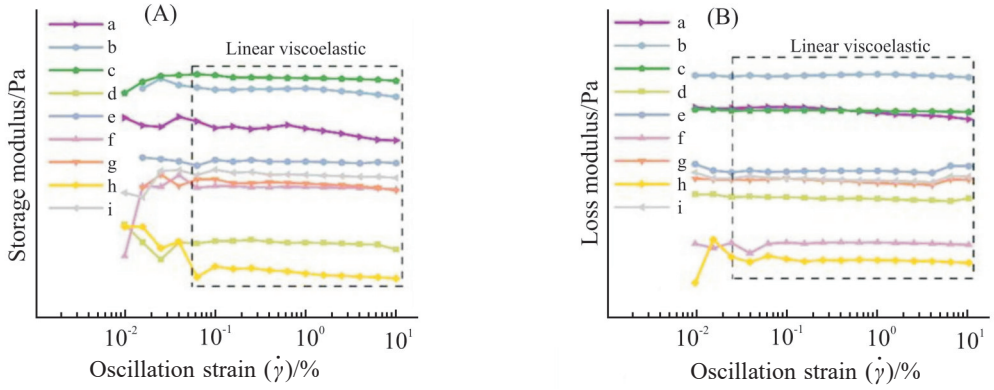


Fig. 6 (A) Strain storage modulus and (B) strain loss modulus diagrams of PLA/PR/PBAT blend
a: PLA/PBAT; b: PLA/PBAT/10PR; c: PLA/PBAT/20PR; d: PLA/PBAT/30PR; e: PLA/PR; f: PLA/PR/5PBAT; g: PLA/PR/15PBAT; h: PLA/PR/20PBAT; i: PLA/PR/30PBAT

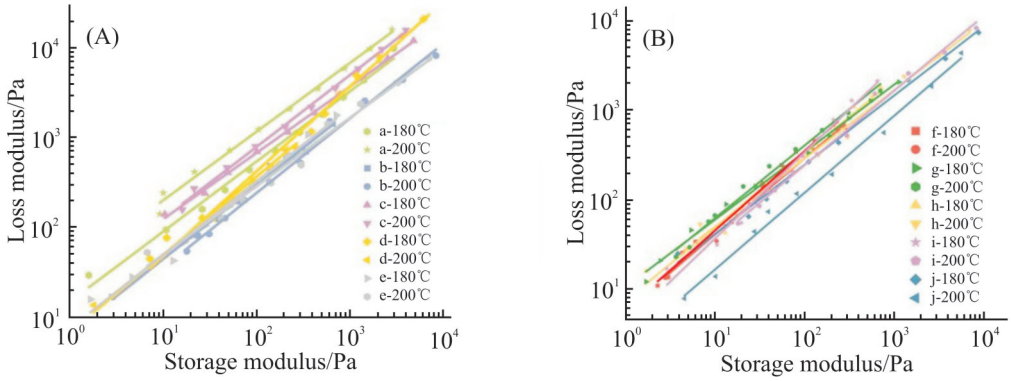


Fig. 7 lg *G*'-lg *G*" diagram for (A) impact of changes in PR content and (B) impact of changes in PBAT content
a: PLA/PBAT; b: PLA/PBAT/10PR; c: PLA/PBAT/20PR; d: PLA/PBAT/30PR; e:PLA/PR; f: PLA/PR/5PBAT; g: PLA/PR/10PBAT; h: PLA/PR/15PBAT; i: PLA/PR/20PBAT; j: PLA/PR/30PBAT

Tab. 4 Diameter and mechanical properties of PLA/PR/PBAT fibers

Sample	Diameter/μm	Breaking strength /MPa	Elongation at break/%	Initial modulus /MPa	Specific work of rupture/(MJ·m^{-3})
PLA	46.8±2	48.6±5	47.6±3.4	2677±108	48.6±4.23
PLA/PR	47.3±1.9	76±2	42±4	2545±110	49.5±4
PLA/PR/5PBAT	39.2±0.9	84.6±6	204.4±34	6328.97±173	110±19
PLA/PR/10PBAT	34.4±1.6	148.32±7	337.2±50	5216.8±145	213±26
PLA/PR/15PBAT	40±1.5	59.84±3.6	268.8±33	3331.72±125	128.83±12.5
PLA/PR/20PBAT	42.3±2.1	58.44±8	230.6±48	2967.32±180	106.38±13.2
PLA/PR/30PBAT	50±2.3	50.44±4.3	198±23	2550.51±160	74.29±4.87

lg*G*'-*w*图和lg *G*"-*w*图，其中*w*为角频率。Fig.7(A)和Fig.7(B)分别为PR含量及PBAT含量对体系相容性的影响。

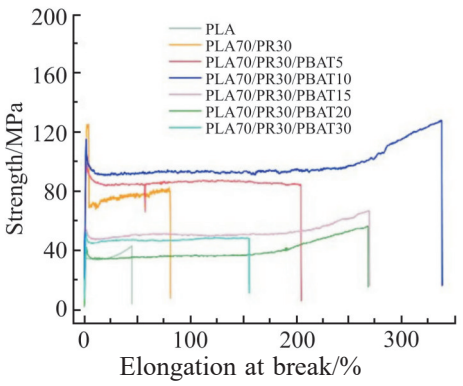


Fig. 8 Stress-strain curves of PLA/PR/PBAT fibers

对于均质体系，在相同的lg *G*'下，lg *G*"基本不随共混物组成而变化，Han曲线图中的曲线在不同温度下几乎一致。PBAT和PLA之间是不容的，所以PLA/PBAT共混物的Han曲线明显不重合，但是加入PR以后，共混物Han图基本保持一致，所以PR被认为起到了增容剂的作用。

分析Fig.7(B)可知，在PR质量分数固定为10%时，对5%～20%PBAT有良好的增容效果，但是PBAT的质量分数达到30%及以上时，PR的增容效果不足，lg *G*'-lg *G*"在不同温度时曲线发生偏移。此时PBAT和PLA/PR体系显示为不容。这也预示了PLA/PR/30PBAT纤维强力、断裂伸长率等性能的显著下降。

2.7　力学性能分析

Tab.4显示了不同PBAT含量的PLA/PR/PBAT纤维所对应的应力-应变曲线，根据以上数据，绘制Fig.8所示PLA/PR/PBAT拉伸纤维的应力-应变曲线。

Fig.9显示PLA/PR/PBAT纤维的强力数值。从图中可以看出，PLA/PR/PBAT纤维比纯PLA及PLA/PR纤维都表现出更优异的力学性能。其中在PBAT

质量分数为5%～10%时，纤维的强力有明显提升，提升程度最大可到200%。当PBAT质量分数在15%及以上时，纤维的强力下降明显。从图中可以看到，纤维经过石油醚处理去除PR后，纤维的强力变化不明显，基本控制在5%～10%以内。

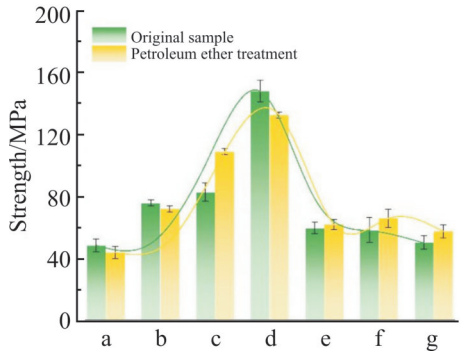


Fig. 9 **Fiber strength before and after petroleum ether treatment**
a: PLA; b: PLA/PR; c: PLA/PR/5PBAT; d: PLA/PR/10PBAT; e: PLA/PR/15PBAT; f: PLA/PR/20PBAT; g: PLA/PR/30PtBAT;

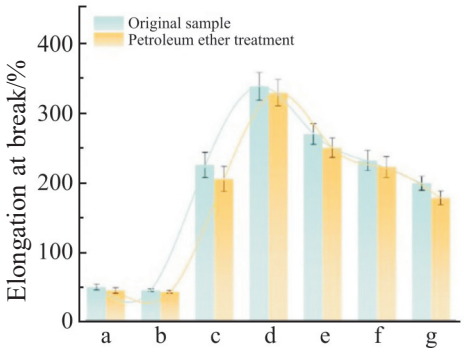


Fig. 10 Fiber breaking elongation before and after petroleum ether treatmenta
a: PLA; b: PLA/PR; c: PLA/PR/5PBAT; d: PLA/PR/10PBAT; e: PLA/PR/15PBAT; f: PLA/PR/20PBAT; g: PLA/PR/30PtBAT;

Fig.10显示PLA/PR/PBAT纤维的断裂伸长率。图中可以看出，PLA/PR/PBAT纤维比纯PLA及PLA/PR纤维都表现出更优异的韧性断裂。添加PBAT能显著提高纤维的断裂伸长率，断裂伸长率提升程度达到600%。其中在PBAT质量分数为10%时，断裂伸长率达到最高，达到350%。在PBAT质量分数达到20%时，断裂伸长率开始下降。这也符合流变相容性测试的分析结果。并且，石油醚处理PR后对纤维的断裂伸长率影响较小，但和a，b组对比仍有明显提升。

3 结论

在PLA-PBAT共混物中加入PR进行熔融共混制备了PLA/PBAT/PR纤维。当将PR添加到由10%的PBAT作为“软”组分的PLA基质组成的复合材料中时，观察到拉伸韧性和冲击韧性的改善。这种改善是因为PR的增塑作用使PBAT结构域聚结到PLA基体中。通过流变测试和DSC分析，证实了PR的增容作用，增塑剂PR的加入可促进分子链的迁移，使得共混纤维的T_m和T_g相对于纯PLA显著降低。通过XRD分析，发现PR的存在可以促使PLA在PLA/PBAT体系中结晶，进一步证实了PR的增容效果。形态学上，观察到PR的引入使得PBAT结构域的粒径显著变小，同时1～2 μm的PBAT结构域的大小对于降低冲击条件下的应力集中是最佳的。与PLA/PBAT配方相比，PR的引入使得纤维断裂伸长率提高了600%，并且PR存在诱导PBAT成纤的情况，使得纤维的断裂强力没有下降，反而有一定程度的提升。所获得的结果证明了PLA/PBAT/PR纤维在工业上生产的潜力，以取代传统的不可生物降解的纤维。

参考文献：

[1] Zhao X, Li J, Liu J, *et al*. Recent progress of preparation of branched poly(lactic acid) and its application in the modification of polylactic acid materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 874-892.

[2] Ramot Y, Haim-Zada M, Domb A J, *et al*. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 153-162.

[3] 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.

[4] Elsawy M A, Kim K H, Park J W, *et al*. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1346-1352.

[5] Nurul Fazita M, Jayaraman K, Bhattacharyya D, *et al*. Green composites made of bamboo fabric and poly (lactic) acid for packaging applications—a review[J]. Materials, 2016, 9: 435.

[6] Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT

and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1898-1914.

[7] Weng Y X, Jin Y J, Meng Q Y, *et al.* Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions[J]. Polymer Testing, 2013, 32: 918-926.

[8] He H, Liu B, Xue B, *et al.* Study on structure and properties of biodegradable PLA/PBAT/organic- modified MMT nanocomposites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2022, 35: 503-520.

[9] Kilic N T, Can B N, Kodal M, *et al.* Compatibilization of PLA/PBAT blends by using epoxy- POSS[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47217.

[10] Ding Y, Feng W, Huang D, *et al.* Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers[J]. European Polymer Journal, 2019, 118: 45-52.

[11] Yang J, Li W, Mu B, *et al*. 3D printing of toughened enantiomeric PLA/PBAT/PMMA quaternary system with complete stereo-complexation: compatibilizer architecture effects[J]. Polymer, 2022, 242: 124590.

[12] Ma P, Cai X, Zhang Y, *et al.* In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102: 145-151.

[13] Pavon C, Aldas M, López-Martínez J, *et al.* New materials for 3D- printing based on polycaprolactone with gum rosin and beeswax as additives[J]. Polymers, 2020, 12: 334.

[14] Pavon C, Aldas M, Rosa-Ramírez H D L, *et al.* Improvement of PBAT processability and mechanical performance by blending with pine resin derivatives for injection moulding rigid packaging with enhanced hydrophobicity[J]. Polymers, 2020, 12: 2891.

[15] 齐浩彤, 王文刚, 钱裕洁, 等. 基于三环二萜类小分子取向诱导聚乳酸微纳纤维化的分子模拟与实验研究[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1126-1132.
Qi H T, Wang W G, Qian Y J, *et al.* Molecular simulation and experimental study on micro/nano fibrillation of PLA induced by tricyclic diterpenes[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(4): 1126-1132.

[16] Aldas M, Ferri J, Lopez-Martinez J, *et al.* Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater - Bi type bioplastic [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48236.

[17] Furukawa T, Sato H, Murakami R, *et al*. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L- lactic acid) blends studied by FT- IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry[J]. Macromolecules, 2005, 38: 6445-6454.

[18] Mofokeng J P, Luyt A, Tábi T, *et al.* Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2012, 25: 927-948.

[19] Romanazzi G, Feliziani E, Baños S B, *et al*. Shelf life extension of fresh fruit and vegetables by chitosan treatment[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57: 579-601.

[20] He Z, Feng Y, Wang C, *et al*. Structure and properties of new biodegradable elastomers composed of poly (ethylene succinate)-based poly (ether ester) s and poly (lactic acid) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53493.

[21] Han C D, Chuang H K. Criteria for rheological compatibility of polymer blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30: 4431-4454.

Structure and Properties of Poly (lactic acid)/Poly (butylene adipate terephthalate) Copolymer Blend Fibers Compatibilized with Polymerized Rosin

Yujie Qian[1], Wengang Wang[1], Qiuyue Pi[1], Yanhong Wang[1], Xiuliang Hou[1], Helan Xu[1,2], Peng Liu[3]

(1.*Key Laboratory of Ecological Textile, Jiangnan University, Ministry of Education, Wuxi 214122, China;*

2. Textile Industrial Products Testing Center of Nanjing Customs District, Wuxi 214101, China;

3. Shanghai Institute of Quality Supervision and Inspection Technology, Shanghai 200031, China)

ABSTRACT: Polymerized rosin (PR) was used as compatibilizer, and poly(lactic acid)/poly(butylene terephthalate-butylene terephthalate) (PLA/PBAT) blend fibers with different PLA/PBAT ratios were prepared by melt blending method. The physical and chemical properties of the blends and fibers were evaluated by tensile test, microstructural observation, thermal analyses, and rheological test. Introduction of PR leads to a decrease in the glass transition and melting temperature of PBAT and PLA, promoting the homogeneous dispersion of PBAT phase. In the PR-contained mixture with PLA and PBAT, PR particles with smaller particle sizes were obtained, the heterogeneous nucleation effect of PBAT are enhanced, and the crystallization temperature of PLA increases. With a PR mass fraction of 30%, the diameter of microfiber is reduced to less than 2 μm. With the increase of PBAT content, both the elongation at break is increased by up to nearly 600%, and the breaking strength of the blend fibers is also increased by about 200%.

Keywords: polylactic acid; poly (butylene adipate butylene terephthalate); polymerized rosin; capacity increase; blend fibers