http://pmse.scu.edu.cn

碳纳米管选择性分布增韧聚乳酸/聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯共混材料

李桂丽[1], 冯 巧[1], 陈树芳[1], 尹田欣[1], 何彝昕[1], 谢 丹[1], 毛辰静[1], 邵春光[2], 高 蓬[3]
（1.河南城建学院 材料与化工学院, 河南 平顶山 467036；2. 郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450002；
3. 河南中标科技有限公司，河南 郑州450000）

摘要：采用碳纳米管（CNTs）来调控聚乳酸(PLA)/聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)共混材料的微结构和宏观性能，探究了CNTs添加量对PLA/PBAT共混物结晶行为、相形貌及热力学性能的影响规律，基于润湿理论量化分析了CNTs选择性分布的原因，探讨了CNTs增韧PLA/PBAT共混材料的内在机制。结果表明，CNTs选择性分布在PBAT中，显著增大了PBAT相的粒径，使共混材料相形貌粗化，暗示CNTs不具备增容作用；提高CNTs的添加量，共混材料拉伸强度略有降低，断裂伸长率大幅提升；CNTs的质量分数为1%时，PLA/PBAT/CNTs试样的断裂伸长率达到最大，与未添加CNTs的PLA/PBAT试样相比提高了258.6%。

关键词：聚乳酸；聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯；碳纳米管；选择性分布；增韧
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0063-07

聚乳酸（PLA）是备受关注的生物可降解高分子材料之一，具有原料可再生、高强度、透明、易成型加工等优点，在食品包装、医疗卫生、3D打印等领域应用前景广阔，深受研究者关注[1,2]。然而，PLA韧性差，材料应用范围严重受限。将PLA与弹性体或柔性聚合物复合是增韧PLA的有效方法，然而传统石化基弹性体会牺牲PLA的可降解性。聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）具有极好的韧性，堆肥条件下可完全降解，是增韧改性PLA的理想聚合物。但PLA与PBAT热力学不相容，直接复合通常得不到韧性优异的共混材料，需进一步寻求增韧方法[3~5]。

增韧PLA基共混材料的常见方式有物理法（如添加纳米填料[6,7]、调控加工参数[8,9]等）和化学法（如添加马来酸酐接枝PLA（MAH-*g*-PLA）[10]、接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (POE-*g*-GMA)[11]及环氧树脂等[12]）。化学法的增韧效果难以控制，通常会增加PLA/PBAT体系的熔体黏度，使加工更为困难。添加纳米填料具有简单、高效、易控制、利于工业化生产等优点。但有关碳纳米管（CNTs）增韧PLA/PBAT共混体系的报道较少，机理尚未达成一致。本文通过向PLA和PBAT中直接添加未经任何表面处理的CNTs，考察了CNTs含量对PLA/PBAT共混材料相形貌、热性能及力学性能的影响，深入分析了CNTs选择性分布增韧PLA/PBAT共混材料的内在机制。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PLA颗粒：牌号4032D，密度1.24 g/cm^3，熔融指数6 g/10 min（210 ℃，2.16 kg），美国NatureWorks公司；PBAT粒料：牌号ecoflex® F Blend C1200，熔融指数2.7～4.9 g/10 min（190 ℃，2.16 kg），山东淄博成达塑化有限公司；CNTs：型号TG-300，纯度≥97.5%，长度3～12 μm，碳管内径(12.9±3.5) nm，碳管壁厚(4.1±1.3) nm，山东大展纳米材料有限公司。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0127
收稿日期：2023-09-27
基金项目：教育部产学合作协同育人项目（230907544242551）
通讯联系人：李桂丽，主要从事聚合物改性研究，E-mail: guilili@hncj.edu.cn

哈克MiniLab II微量旋转混料仪：德国哈克公司；哈克微量注塑成型仪：德国哈克公司；差示扫描量热仪（DSC）：Q2000型，美国TA公司；动态力学分析仪（DMA）：Q800型，美国TA公司；万能材料试验机：CMT6104型，深圳市新三思计量技术有限公司；扫描电子显微镜（SEM）：Quanta 250 FEG型，美国FEI公司。

1.2 材料制备

1.2.1 PLA/PBAT和PLA/PBAT/CNTs共混材料的制备：将PLA，PBAT和CNFs在真空干燥箱中于80 ℃干燥8 h。190 ℃，将PLA和PBAT按质量比70:30预混合，随后将预混物与不同质量分数（0.25%，0.5%，1%和2%）的CNTs熔融共混5 min，经过挤出、冷却、切粒得到PLA/PBAT/CNTs共混材料。采用相同的挤出工艺条件制备PLA/PBAT二元共混材料作为对照实验。

1.2.2 PLA/PBAT和PLA/PBAT/CNTs共混材料测试试样的制备：采用哈克微量注塑成型仪制备注塑测试试样。熔体温度为200 ℃，注射压力为50 MPa，注射时间为5 s，模具温度为50 ℃。哑铃试样的尺寸为70 mm×12.5 mm×2 mm，矩形样条的尺寸为30 mm×10 mm×1 mm。用PLA/PBAT/ϕCNTs表示不同组分的共混材料，ϕ指CNTs的质量分数。

1.3 测试与表征

1.3.1 DSC分析：取拉伸样条中段，每组称量4~5 mg测试样品，N_2保护下，由30 ℃升温至200 ℃并恒温5 min消除热力历史，随后降温至30 ℃，再升温至200 ℃。测试过程中的升/降温速率均为10 ℃/min。共混试样中基体PLA的结晶度（X_c，单位%）由式(1)计算得到

$$X_c=\frac{\Delta H_m-\Delta H_c}{\omega\cdot\Delta H_m^{\ 0}} \tag{1}$$

其中：ΔH_m——PLA的熔融热焓，J/g；ΔH_c——PLA的冷结晶热焓，J/g；ΔH_m——PLA完全结晶释放的热焓，93.7 J/g[13]；ω——共混材料中PLA的质量分数。

1.3.2 DMA分析：采用单悬臂模式，设置频率为1 Hz，温度扫描范围−70~120 ℃，升温速率2 ℃/min。

1.3.3 拉伸性能测试：在室温测试PLA/PBAT及PLA/PBAT/CNTs共混试样的拉伸性能，拉伸速率为5 mm/min。

1.3.4 SEM表征：分别观察液氮脆断试样和拉伸测试后试样的断面形貌，测试前对断面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 CNTs在PLA/PBAT共混物中的热力学分布

纳米填料在多组分不相容体系中会表现出选择性分布，其具体分布位置可根据热力学杨氏方程(式(2))计算润湿系数（ω_a）的大小来判断[14]

$$\omega_a=\frac{\gamma_{CNTs\text{-}A}-\gamma_{CNTs\text{-}B}}{\gamma_{A\text{-}B}} \tag{2}$$

式中：$\gamma_{CNTs\text{-}A}$，$\gamma_{CNTs\text{-}B}$和$\gamma_{A\text{-}B}$——分别代表PLA与CNTs，PBAT与CNTs，PLA与PBAT间的界面张力。

根据ω_a数值的大小，可从热力学的角度预测CNTs在PLA/PBAT中所处的位置：$\omega_a<-1$时，CNTs优选定位在PLA相中；$\omega_a>1$，CNTs优选定位在PBAT相中；$-1<\omega_a<1$，CNTs优选定位在共混物的两相界面处。

根据式(3)获得PLA/PBAT/CNTs共混物中任意两组分间的界面张力[15]

$$\gamma_{A-B}=\gamma_A+\gamma_B-2\left(\sqrt{\gamma^d_A\gamma^d_B}+\sqrt{\gamma^P_A\gamma^P_B}\right) \tag{3}$$

式中：γ_A——PLA的表面能；γ_B——PBAT的表面能；$\gamma^d_A(\gamma^d_B)$——表面能的非极性部分，$\gamma^P_A(\gamma^P_B)$——表面能的极性部分。$\gamma^d_A(\gamma^d_B)$和$\gamma^P_A(\gamma^P_B)$的具体数值根据文献[16,17]获得（见Tab.1）。已知，25 ℃时，γ，γ^d和γ^p之间满足关系式(4)

$$\gamma=\gamma^d+\gamma^P \tag{4}$$

考虑温度界面张力的影响，25 ℃与特定加工温度（190 ℃）时的界面张力满足关系式(5)[18]

$$-\mathrm{d}r/\mathrm{d}T=0.06 \tag{5}$$

式中：T——热力学温度，K。

将Tab.1中各组分的表面能代入式(3)得到PLA-CNTs，PBAT-CNTs和PLA-PBAT在加工温度时的界面张力分别为10.2 mN/m，9.8 mN/m和0.02 mN/m。利用式(2)计算出润湿系数ω_a=20（$\omega_a>1$），表明在熔融加工过程中CNTs会优选分布在PBAT中。

2.2 相形貌分析

Fig.1给出了PLA/PBAT和PLA/PBAT/CNTs共混试样液氮脆断面的SEM相貌图。由Fig.1(a)可以看出，对比试样PLA/PBAT呈现典型的“海-岛”结构，

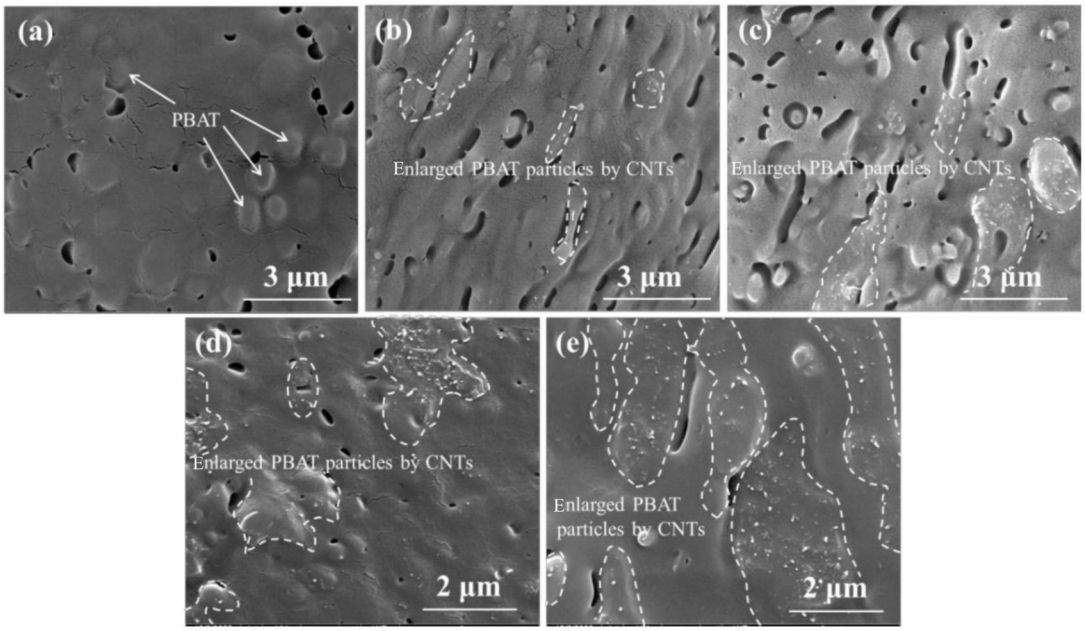


Fig. 1 SEM images of cryo-fractured surface PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends
(a): PLA/PBAT; (b): PLA/PBAT/0.25CNTs; (c): PLA/PBAT/0.5CNTs; (d): PLA/PBAT/1CNTs; (e): PLA/PBAT/2CNTs

Tab. 1 Surface energy at 25 ℃ and interfacial tension at 190 ℃

Component	Surface energy /(mJ·m^{-2}·K^{-1})			Interfacial tension/(mN·m^{-1})	
	γ	γ^d	γ^p	PLA	PBAT
PLA	39.4	33.6	5.8		0.02
PBAT	38.4	32.1	6.3	0.02	
CNTs	51.1	34.9	16.1	10.2	9.8

脱落的PBAT颗粒在PLA基体中留下界面清晰的空洞，说明PLA和PBAT间的相容性较差。加入CNTs后，分散相的相区粗化，PBAT粒径被拉长(Fig.1(b~e))。与Zhu等[19]报道的纳米粒子乳化增容作用使不相容体系中分散相粒径减小的结果不同，这表明纯化CNTs不具备乳化增容作用[20]。CNTs质量分数为2%时，共混物的相形貌由“海-岛”结构发展为较稳定的“准共连续”结构。这可能是由于CNTs分布在PBAT中的体积填充作用增大了PBAT的熔体黏度，使PLA与PBAT的黏度比发生变化[21]。190 ℃的熔融加工温度下，PBAT的熔体黏度远远低于PLA的熔体黏度，熔融共混过程中CNTs首先被包裹在PBAT相中，且在整个熔融加工过程中并未发生向PLA相的迁移。这与前文基于润湿理论的预测与结果吻合。

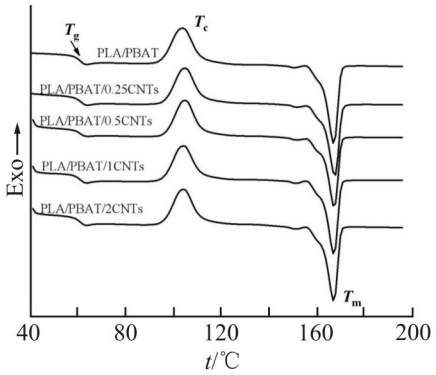


Fig. 2 DSC heating scans of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends

2.3 熔融和结晶行为分析

通过DSC二次升温曲线(Fig.2)探究CNTs对PLA/PBAT中PLA相的结晶和熔融行为的影响。PLA的玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)、结晶热焓(ΔH_c)、熔点(T_m)、熔融热焓(ΔH_m)及相对结晶度

Tab. 2 Thermal parameters of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends

Samples	T_g /℃	T_c /℃	ΔH_c/ (J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_m /(J·g^{-1})	X_c /%
PLA/PBAT	60.5	104.0	20.44	167.2	23.92	5.3
PLA/PBAT /0.25CNTs	61.0	104.9	19.79	167.8	23.08	5.0
PLA/PBAT /0.5CNTs	61.1	105.0	19.06	167.5	21.98	4.5
PLA/PBAT /1CNTs	60.7	104.2	19.19	167.2	22.47	5.0
PLA/PBAT /2CNTs	60.5	104.2	19.00	167.2	22.98	6.0

Tab. 3 Tensile properties of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blend

Samples	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PLA/PBAT	49.8±3.0	1683.7±14	79.9±3
0.25CNTs	43.6±1.1	1351.8±15	98.2±8
0.5CNTs	40.5±0.9	1327.6±6	263.9±4
1CNTs	39.2±0.6	1308.9±23	286.5±2
2CNTs	39.1±0.5	1298.5±8	259.5±6

（X_c）等热性能参数如Tab.2所示。可以看出，添加CNTs对PLA的熔融、结晶均无显著影响。这主要归因于CNTs在PBAT中的集中分布。T_g是判断共混物组分间相容性的重要依据[22]。由Tab.2可知，添加CNTs对共混物中PLA的T_g影响较小，表明添加CNTs对PLA和PBAT间的相容性无显著影响。

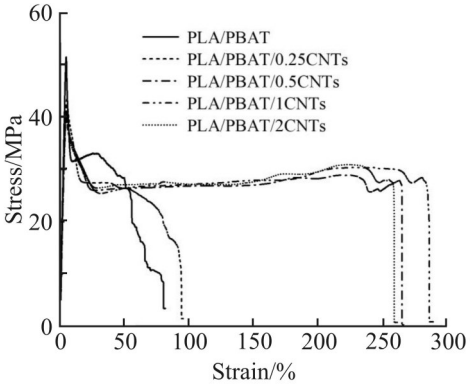


Fig. 3 Stress- stain curves of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends

2.4 拉伸性能分析

Fig.3是PLA/PBAT和PLA/PBAT/CNTs试样的应力-应变曲线。各组测试样均表现出韧性断裂，拉伸过程中发生了较大的塑性形变。加入CNTs对PLA/PBAT/CNTs共混物的拉伸性能产生了不同程度的影响。如Tab.3所示，PLA/PBAT/0.5CNTs共混试样的断裂伸长率较PLA/PBAT提高了230.3%。这表明少量CNTs即可大幅强化PLA/PBAT共混材料抵抗变形的能力。增加CNTs质量分数至1%，PLA/PBAT/1CNTs的断裂伸长率进一步提高至286.5%，约是PLA/PBAT试样的3.6倍。这主要是由于在外力和CNTs共同作用下，PBAT链段沿拉伸方向取向，形成强迫高弹形变。考虑到集中分散到聚合物某一相的纳米填料不具备增容作用，CNTs提高PLA/PBAT共混物拉伸韧性的原因主要归因于CNTs与PBAT分子链间的相互作用[23]。进一步提高CNTs质量分数至2%，PLA/PBAT/2CNTs共混试样的断裂伸长率略有降低（259.5%）且与0.5CNTs试样相当，但仍远高于对比试样。这可能是由于CNTs含量较大发生团聚，形成应力集中，一定程度上影响了共混物的延展性。结合前文DSC分析结果说明，这里PLA/PBAT/CNTs共混物拉伸韧性提升与共混物中PLA结晶无明显关联。此外还发现，CNTs的加入一定程度上降低了PLA/PBAT的拉伸强度和弹性模量，这可能是由于CNTs主要分散在分散相PBAT中，而材料的强度和模量主要由基体相决定，因此CNTs的增强作用被掩盖[24]。

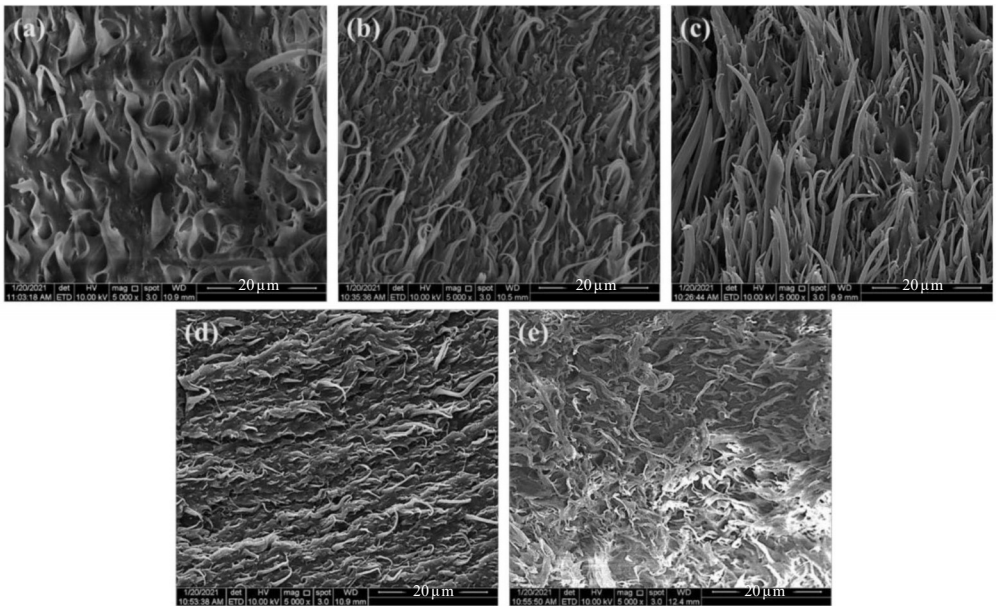


Fig. 4 SEM observations of tensile fractured surfaces of (a) PLA/PBAT, (b) PLA/PBAT/0.25CNTs, (c) PLA/PBAT/0.5CNTs, (d) PLA/PBAT/1CNTs and (e) PLA/PBAT/2CNTs

Fig.4 为 PLA/PBAT 和 PLA/PBAT/CNTs 共混试样拉伸断面形貌图。可以看出，各组测试样拉伸断面处均有大量微纤拔出。张志博等[25]在氧化石墨烯改性的聚β-羟基丁酸酯复合试样中也观察到类似现象。这主要是因为拉伸过程中，PBAT 颗粒从基体中脱粘形成微孔诱发了 PLA 剪切屈服。与 PLA/PBAT 相比，PLA/PBAT/CNTs 的微纤结构更加细小均匀。这主要与 PLA/PBAT/CNTs 的相形貌变化有关，CNTs 的填充作用增大了 PBAT 的粒径，大尺寸的 PBAT 颗粒更容易在外力作用下引发基体屈服变形，从而显著提高共混物的拉伸韧性。CNTs 的质量分数提高至 2%时，因其分散不均形成团聚体造成应力集中，使得共混试样的断裂伸长率有所降低，断面处的拉丝现象减弱。

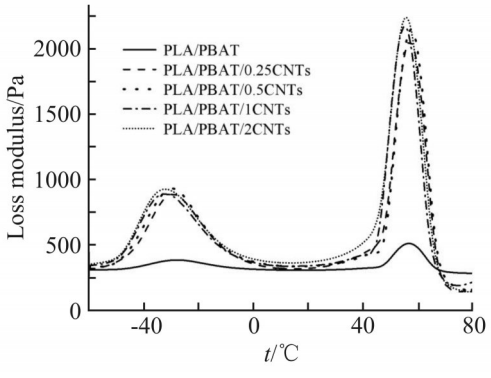


Fig. 5 Loss modulus of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends

Tab. 4 $T_{g\text{-}A}$, $T_{g\text{-}B}$ and ΔT_g of PLA/PBAT and PLA/PBAT/CNTs blends

Samples	$T_{g\text{-}B}$ /℃	$T_{g\text{-}A}$ /℃	ΔT /℃
PLA/PBAT	-27.5	57.2	84.7
PLA/PBAT/0.25CNTs	-29.5	57.1	86.6
PLA/PBAT/0.5CNTs	-29.8	57.7	87.5
PLA/PBAT/1CNTs	-32.3	55.2	87.5
PLA/PBAT/2CNTs	-32.4	55.9	88.3

2.5　动态力学性能分析

为进一步探究 CNTs 对 PLA 与 PBAT 相容性的影响，从动态热力学角度分析共混材料的黏弹性。Fig.5 展示了共混试样损耗模量 E'' 随温度的变化趋势。－60~80 ℃范围内，各组试样都呈现 2 个损耗峰值，分别位于－30 ℃和 60 ℃位置处，反映 PBAT 和 PLA 的玻璃化转变过程。E'' 峰值对应的温度可被视为聚合物的 T_g，用 $T_{g\text{-}A}$ 和 $T_{g\text{-}B}$ 分别代表 PLA 和 PBAT 的玻璃化转变温度，ΔT 则表示 $T_{g\text{-}A}$ 和 $T_{g\text{-}B}$ 的差值，即 $\Delta T=T_{g\text{-}A}-T_{g\text{-}B}$。由 Tab.4 可知，加入 CNTs 后共混试样的 ΔT 增加，且随 CNTs 含量提高而增大。如 PLA/PBAT 和 PLA/PBAT/1CNTs 共混试样的 ΔT 分为 84.7 ℃和 87.5 ℃，即加入 CNTs 使得 PLA 和 PBAT 的 T_g 相互远离。说明 PLA 与 PBAT 的界面相容性未得到改善。从 Fig.5 中还发现，PLA/PBAT/CNTs 共混试样的 E'' 峰强度明显高于 PLA/PBAT。循环载荷下，

*E"*值与能量耗散及材料的韧性有关。损耗峰强度越高，说明材料黏性越大，能量耗散越多、韧性越好。

3 结论

本文通过熔融共混法成功制备出了超韧PLA/PBAT/CNTs共混材料，考察了CNTs含量对共混材料相形貌、结晶及热力学性能的影响，分析了CNTs选择性分布的热力学因素，探究了CNTs增韧PLA/PBAT共混材料的内在机制。结果表明，热力学驱动CNTs定位在PBAT分散相中，PBAT的粒径随CNTs含量提高而增大，CNTs的质量分数为2%时，共混材料的相形貌由未添加CNTs时的“海-岛”结构转变为“准共连续结构”。CNTs的加入未改善PLA和PBAT的相容性，并使共混材料的相形貌粗化。PBAT分散相的尺寸增大后更易诱导基体剪切屈服，从而大幅提升了PLA/PBAT共混材料的拉伸韧性。本文为制备高韧性可生物降解高分子共混材料提供了一种简单高效的方法。

参考文献:

[1] Han L, Han C, Dong L. Morphology and properties of the biosourced poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide- b- amide- 12) blends [J]. Polymer Composition, 2013, 34: 122-130.

[2] Pesaranhajiabbas E, Misra M, Mohanty Amar K. Recent progress on biodegradable polylactic acid based blends and their biocomposites: a comprehensive review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023: 126231.

[3] Liliane C A, Marina M, Rosario E S B, *et al.* Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends[J]. Polymer Testing, 2015, 43: 27-37.

[4] 莫智翔，刘小超，刘跃军，等．苯乙烯-马来酸酐共聚物对PLA/PBAT共混物的相形态及其性能的影响[J]. 复合材料学报，2023, 40(4): 2096-2106.
Mo Z X, Liu X C, Liu Y J, *et al.* Effect of styrene- maleic anhydride on phase morphology and properties of PLA/PBAT blends [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2096-2106.

[5] 赵海鹏, 胡顺朋, 李桂丽, 等. 铝酸酯偶联剂增容增塑聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯/聚乳酸共混体系[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11):34-40.
Zhao H P, Hu S P, Li G L, *et al.* Poly(adipate butylene- to-terephthalate)/poly(lactic acid) blend system with aluminate coupling agent [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11):34-40.

[6] Mojtaba M, Marie- Claude H, Pierre J C, *et al*. Interfacial localization of CNCs in PLA/PBAT blends and its effect on rheological, thermal, and mechanical properties[J]. Polymer, 2021, 233:124229.

[7] Liu T, Zhang H M, Zuo M, *et al*. Selective location and migration of poly(methyl methacrylate)- grafted clay nanosheets with low grafting density in poly(methyl methacrylate)/poly(styrene- co-acrylonitrile) blends[J]. Composites Science and Technology, 2019, 169:110-119.

[8] Nofar M, Maani A, Sojoudi H, *et al.* Interfacial and rheological properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA blends and their morphological stability under shear flow[J]. Journal of Rheology, 2015, 59: 317-333.

[9] Huan X, Gan J Z, Qiang F, *et al.* Formation of shish- kebabs in injection- molded poly(l- lactic acid) by application of an intense flow field[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 6774-6784.

[10] Hyunho J, Sangwoo K, Jong S K, *et al*. Maleic anhydride-grafted PLA preparation and characteristics of compatibilized PLA/PBSET blend films[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23: 7166.

[11] Antônio E F S D, Barreto B C L, Barbosa S D E F, *et al.* Production of PLA/NR blends compatibilized with EE- g- GMA and POE- g- GMA: an investigation of mechanical, thermal, thermomechanical properties and morphology[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30: 132.

[12] Zhao X P, Yu J J, Wang X, *et al*. Strong synergistic toughening and compatibilization enhancement of carbon nanotubes and multi- functional epoxy compatibilizer in high toughened polylactic acid(PLA)/poly(butylene adipate- co- terephthalate) (PBAT) blends[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 250: 126204.

[13] Li G L, Hao M L, Chen Y F, *et al.* Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of poly(lactic acid)/ramie fiber biocomposites[J]. Polymer Composites, 2022, 43:2759-2770.

[14] Lena M, Philip M. Electron beam- induced compatibilization of PLA/PBAT blends in presence of epoxidized soybean oil [J]. Polymers, 2023, 15: 3265.

[15] Virgiliis A D, Milchev A, Rostiashvili V G, *et al*. Structure and dynamics of a polymer melt at an attractive surface[J]. The European Physical Journal E, 2012, 35: 97-108.

[16] Jalali D E, Favis B D. Localization of micro- and nano- silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Polymer, 2015, 76: 295-306.

[17] Nuriel S, Liu L Q, Barber A H, *et al.* Direct measurement of multiwall nanotube surface tension[J]. Chemical Physics Letters,

2005, 404: 263-266.

[18] Katada A, Buys Yose F , Tominaga Y , *et al.* Relationship between electrical resistivityand particle dispersion state for carbon black filled poly (ethylene- co- vinyl acetate)/poly (L-lactic acid) blend[J]. Colloid Polymer Science, 2007, 284: 134-141.

[19] Zhu B, Bai T T, Wang P, *et al.* Selective dispersion of carbon nanotubes and nanoclay in biodegradable poly(ε- caprolactone)/poly(lactic acid) blends with improved toughness, strength and thermal stability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 153: 1272-1280.

[20] Zhao X W, Wang H I, Fu Z A, *et al.* Enhanced interfacial adhesion by reactive carbon nanotubes: new route to high-performance immiscible polymer blend nanocomposites with simultaneously enhanced toughness, tensile strength, and electrical conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 8411-8416.

[21] Li Y J, Shimizu H. Co- continuous polyamide 6(PA6)/acrylonitrile- butadiene- styrene(ABS) nanocomposites [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26:710-715.

[22] 江德志, 范家鑫, 闫成宇, 等. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(9):71-80.

Jiang D Z, Fan J X, Yan C Y, *et al*. Effect of epoxidized soybean oil used as reactive compatibilizer on properties of PLA/PBS/DOPO composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(9):71-80.

[23] Xiao Z H, Li G L, Liu C X, *et al.* The carbon nanotubes effects on the morphology and properties of poly(lactic) acid/poly (butylene adipate- co- terephthalate) blends[J]. Polymer Composites, 2022, 43: 8725-8736.

[24] Liu C M, Ma F F, Zhang Z X, *et al*. Enhanced tensile creep stability of immiscible poly(l- lactide)/poly(ethylene vinyl acetate) blends achieved by adding carbon nanotubes[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 107: 174-181.

[25] 张志博, 尚涵, 徐文轩, 等. 氧化石墨烯插层聚*β*-羟基丁酸酯复合材料的结晶形态与宏观性能[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(2): 61-69.

Zhang Z B, Shang H, Xu W X, *et al.* Self-assembly of graphene oxide at poly（3- hydroxybutyrate）microparticles toward high-performance intercalated nanocomposites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(2):61-69.

Selective Localization of Carbon Nanotubes in Poly(lactic acid)/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends with Improved Toughness

Guili Li[1], Qiao Feng[1], Shufang Chen[1], Tianxin Yin[1], Yixin He[1], Dan Xie[1]
Chenjing Mao[1], Chunguang Shao[2], Peng Gao[3]
(*1. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China;2. National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;3.Henan Zhongbiao Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China*)

ABSTRACT: Carbon nanotubes (CNTs) was used to modify the structure and properties of poly(lactic acid) (PLA)/poly(butyleneadipate- co- terephthalate) (PBAT) blends. The effects of CNTs content on the crystallization behavior, phase morphology, thermal properties and mechanical properties of the PLA/PBAT blends were studied. The reason for the selective localization of CNTs was analyzed carefully based on wetting theory. And the mechanism of CNTs toughening PLA/PBAT blends was investigated. The results show that the selective localization of CNTs in PABT enlarges the size of PBAT particles, indicating that CNTs are not a real compatibilizer of PLA/PBAT blends. The addition of CNTs slightly reduces the tensile strength but greatly increases the elongation at break. When the mass fractioin of CNTs is 1%, the elongation at break of PLA/PBAT/CNTs samples reaches the maximum, which is 258.6% higher than that of PLA/PBAT.

Keywords：poly(lactic acid); poly(butylene adipate- co- terephthalate); carbon nanotubes; selective localization; toughness