



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114539742 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 26

(21) 申请号 202011334096.7

C08L 91/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109553944 A, 2019.04.02

申请公布号 CN 114539742 A

审查员 姜方志

(43) 申请公布日 2022.05.27

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 王朝 韩奕 张立群

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

专利代理师 赵丽丽

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

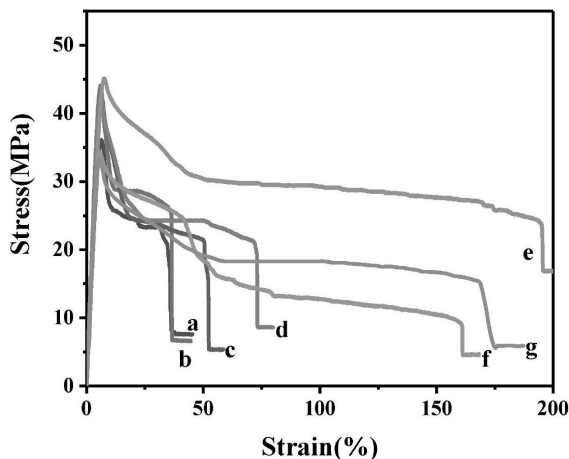
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料及制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料领域,提供了一种生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料,采用多官能度的生物基环氧化合物对于PLA/PBAT复合材料进行增容改性,实现对于复合材料中PLA和PBAT两相的相容性提高,相界面粘合性增强,界面作用力得到改善,并最终实现PLA和PBAT两相的力学性能得到最佳互补,复合材料机械性能有效提升。



1. 一种生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料, 包含有生物基环氧化合物和PLA/PBAT复合物, 其中, 所述的生物基环氧化合物选自环氧化植物油; 将包含有所述的生物基环氧化合物、PLA、PBAT在内的组分共混, 得到所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料, 共混温度为190~220℃; 以所述的PLA/PBAT复合物总重为100重量份来计, 所述的生物基环氧化合物用量为5~9份; 所述的PLA/PBAT复合物中, 所述的PLA和PBAT的重量比为1:3~3:1。

2. 根据权利要求1所述的复合材料, 其特征在于, 所述的生物基环氧化合物的环氧值大于3; 和/或, 所述的生物基环氧化合物选自环氧大豆油。

3. 一种权利要求1~2任一项所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料的制备方法, 包括将包含有所述的生物基环氧化合物、PLA、PBAT在内的组分共混, 得到所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法具体包括以下步骤:

步骤1. 将PLA、PBAT在内的组分混合均匀, 得到PLA/PBAT复合物;

步骤2. 向步骤1得到的PLA/PBAT复合物中加入生物基环氧化合物, 共混后得到所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤1中的混合温度为170~200℃; 和/或, 所述步骤2中的共混温度为190~220℃。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤1中的混合温度为190~200℃; 和/或, 所述步骤2中的共混温度为190~200℃。

7. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 步骤2中所述的共混后采用注塑成型, 得到生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 所述的注塑成型的温度为170~220℃。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述的注塑成型的温度为180~190℃。

一种生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种生物基环氧化合物增容改性 PLA/PBAT复合材料及制备方法。

背景技术

[0002] 在塑料领域中,常常将聚乳酸(PLA)和聚己二酸丁二酯-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)进行熔融共混制备可生物降解复合材料来应用,在复合材料中,PLA 的强度可以有效弥补PBAT的柔性和低模量的特点,而PBAT的存在也可以有效增韧PLA,从而制备刚韧并存的最佳性能材料。但目前为止,研究发现PLA与 PBAT二者制备的复合材料具有相容性差的特点,极易发生微观相分离,导致两种材料的力学性能互补效果变差。

[0003] 目前的研究工作中,大多采用不同种类的增容剂对PLA/PBAT复合材料进行增容改性。例如Wu等使用EMA-GMA作为增容剂来提高PLA/PBAT共混物的韧性,PBAT分散相中的核-壳结构可证明相容剂的作用,该结构可在冲击破裂表面引起PLA基质的明显剪切屈服变形(Wu N., et al. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends[J]. Materials Letters, 2017, 192 (APR.1): 17-20.)。Al-Itry、Li X.等利用ADR 实现了对于PLA/PBAT复合材料的增容改性,ADR的加入在PLA/PBAT界面处形成了支化聚合物,有效改善了复合材料的界面相互作用,提升了复合材料的力学性能(Al-Itry R., et al. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy[J]. polymer degradation & stability, 2012, 97 (10).; Li X., et al. Improvement of compatibility and mechanical properties of the poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends and films by reactive extrusion with chain extender[J]. Polymer Engineering & Science, 2017; Li X., et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018.)。Kilic等利用环氧POSS实现了PLA/PBAT复合材料相容性的改善,并进一步提高复合材料的力学性能(Kilic N.T., et al. Compatibilization of PLA/PBAT blends by using Epoxy-POSS[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 136 (12): 47217.)。Teamsinsung von等利用PLA-g-MA实现了PLA/PBAT复合材料的增容(Teamsinsung von A., et al. Properties of Biodegradable Poly (lactic acid)/ Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/Calcium Carbonate Composites[J]. Advanced Materials Research, 2010, 123-125: 193-196.)。Coltelli等尝试了利用2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷实现了PLA/PBAT复合材料的局部交联,达到了增容的目的(Coltelli et al. The effect of free radical reactions on structure and properties of poly (lactic acid) (PLA) based blend[J]. Polymer Degradation &

Stability, 2010.)。Lin等利用TBT催化了PLA/PBAT复合材料的酯交换反应,改善了复合材料的混溶效果(Lin S., et al. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification[J]. Materials & design, 2012, 36(Apr.): 604-608)。上述研究均用到了少量不环保、难以降解的对环境有危害的增容剂,使得改性后的PLA/PBAT无法作为可降解环境友好型复合材料来使用。

[0004] 还有一些研究中利用生物基嵌段共聚物实现PLA/PBAT复合材料的增容。例如, Sun等采用了PLA-PBAT-PLA增容了PLA/PBAT复合材料的相容性,改善了复合材料的力学性能(Sun Z., et al. Synergistic effect of PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers with two molecular weights as compatibilizers on the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends[J]. RSC ADVANCES, 2015, 5(90): 73842-73849.)。Ding等先后利用了PLA-PBAT-PLA、PLA-PEG-PLA 和MPEG-PLA三种嵌段共聚物尝试了对于PLA/PBAT复合材料的增容改性研究(Yue Ding, et al. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 147(jan.): 41-48; Yue Ding, et al. PLA-PEG-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the interfacial structure and mechanical properties of PLA/PBAT blends[J]. polymer, 2018; Ding Y., et al. Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers[J]. European Polymer Journal, 2019, 118.)。

[0005] 虽然上述研究中利用生物基嵌段共聚物实现对于PLA/PBAT复合材料的增容会为复合材料带来一定的增容效果,但嵌段共聚物的合成成本较高,合成工艺复杂,这也是目前大规模合成生物基嵌段共聚物增容剂无法大规模工业化生产的问题所在。因此,为了避免增容剂对人体和环境的不利影响,同时又使其有效地增容,开发低成本和可再生的环保型反应性增容剂是当前的研究重点。

发明内容

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用多官能度的环氧大豆油(ESO)对于PLA/PBAT复合材料进行增容改性,实现对于复合材料中PLA和PBAT两相的相容性提高,相界面粘合性增强,界面作用力得到改善,并最终实现PLA和PBAT两相的力学性能得到最佳互补,复合材料机械性能有效提升。

[0007] 本发明的目的之一在于提供一种生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料,包含有生物基环氧化合物和PLA/PBAT复合物,其中,所述的生物基环氧化合物的环氧值大于3;所述的生物基环氧化合物选自环氧化植物油,优选选自环氧大豆油;

[0008] 优选地,以所述的PLA/PBAT复合物总重为100重量份来计,所述的生物基环氧化合物用量为0.1~40份,优选为0.5~10份;

[0009] 所述的PLA/PBAT复合物中,所述的PLA和PBAT的重量比为1:9~9:1,优选为1:3~3:1。

[0010] 本发明了目的之二在于提供一种上述生物基环氧化合物增容改性 PLA/PBAT复合材料的制备方法,包括将包含有所述的生物基环氧化合物、PLA、PBAT在内的组分共混,得到所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合 材料,具体包括以下步骤:

[0011] 步骤1.将PLA、PBAT在内的组分混合均匀,得到PLA/PBAT复合物;

[0012] 步骤2.向步骤1得到的PLA/PBAT复合物中加入生物基环氧化合物,共混 后得到所述的生物基环氧化合物增容改性PLA/PBAT复合材料。

[0013] 具体地,所述步骤1中的混合温度为170~200℃,优选为190~200℃;所述 步骤2中的共混温度为190~220℃,优选为190~200℃;上述共混采用的设备可 以采用本领域常用的橡塑共混设备,比如流变仪、哈克密炼机、双螺杆挤出机 等。

[0014] 以所述的PLA/PBAT复合物总重为100重量份来计,所述的生物基环氧化 合物为0.1~40份,优选为0.5~10份;所述的PLA/PBAT复合物中,所述的PLA 和PBAT的重量比为1:9~9:1,优选为1:3~3:1。

[0015] 上述制备方法中,步骤2中所述的共混后采用注塑成型,得到生物基环氧 化合物增容改性PLA/PBAT复合材料,所述的注塑成型的温度为170~220℃, 优选为180~190℃。上述注塑成型工艺可以采用常用的注塑成型设备上来完成, 如微注射成型机。

[0016] 本发明中采用生物基环氧化合物对PLA/PBAT复合物进行改性,本发明中 的生物环氧化合物可以采用任何常用的生物基环氧植物油,例如环氧米糠油、环 氧葵花籽油、环氧茶籽油、环氧红花籽油、环氧芝麻油、环氧棉籽油、环氧 稻米油、环氧大豆油、环氧玉米油、环氧菜籽油、环氧亚麻籽油、环氧花生油、 环氧棕榈油等,优选为环氧大豆油。环氧大豆油(ESO)是一种低成本、高环氧 官能度(通常环氧值>3)的无毒、无害、可再生的多官能度环 氧化合物。本发 明中将ESO用作PLA/PBAT复合物的增容剂,可以降低复合材料的成本,提高 复合材料的机械性能,并且不影响复合材料的降解性能。ESO对PLA/PBAT物 的有效相容性可以为开发可降解塑料提供一种简单可行的方法。

[0017] 本发明在将环氧大豆油ESO加入到PLA/PBAT的复合物当中后,使得到的 改性PLA/PBAT复合材料的拉伸强度在轻微变化的情况下,断裂伸长率可以实 现有效的提高。在应力-应变曲线中,可以看到增容后的PLA/PBAT复合材料的 断裂伸长率具有显著提升,且环 氧大豆油(ESO)作为一种反应性增容剂,可以 从化学结构上将PLA和PBAT的分子链相互连接,生成支化聚合物或微交联结 构,这些支化聚合物和微凝胶结构能够非常有效地乳化界面,使得复合材料的 微观界面变得模糊。此外,ESO作为反应性增容剂,可以对复合材料起到一定 的扩链作用,同时有效地减小PLA和PBAT两相的玻璃化温度差,从而实现对 于PLA/PBAT复合物的增容。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] 1.本发明利用生物基环氧化合物对PLA/PBAT复合物进行改性,与 PLA/PBAT复合 物较好的相容性,并改善其力学性能;

[0020] 2.本发明采用生物基环氧化合物,尤其是环氧大豆油,可以降低复合材料 的成本,提高复合材料的机械性能,并且不影响复合材料的降解性能;

[0021] 3.本发明采用的生物基环氧化合物、PLA、PBAT均为可降解材料及可再生 资源,均 属于环境友好型材料,在环境保护方面具有更高价值;

[0022] 4.本发明提供的生物基环氧化合物改性PLA/PBAT复合材料的制备方法工 艺简

单、绿色环保。

附图说明

[0023] 图1为PLA、PBAT、PLA/PBAT复合物和增容改性的PLA/PBAT复合材料的DSC热分析图,其中,曲线a~i分别为PLA、PBAT、PLA/PBAT(70/30)、PLA/PBAT/ESO(70/30/0.5)、PLA/PBAT/ESO(70/30/1)、PLA/PBAT/ESO(70/30/3)、PLA/PBAT/ESO(70/30/5)、PLA/PBAT/ESO(70/30/7)、PLA/PBAT/ESO(70/30/9)的DSC热分析曲线,由图1中可以看出,采用ESO增容改性后,PLA/PBAT/ESO材料中PLA和PBAT两相的 T_g 随ESO含量的增加而呈现逐渐接近的趋势。

[0024] 图2a~g为不同ESO用量时PLA/PBAT复合材料淬火断裂表面的SEM图像:其中,图2a为不加入ESO的PLA/PBAT(70/30);图2b为PLA/PBAT/ESO(70/30/0.5);图2c为PLA/PBAT/ESO(70/30/1);图2d为PLA/PBAT/ESO(70/30/3);图2e为PLA/PBAT/ESO(70/30/5);图2f为PLA/PBAT/ESO(70/30/7);图2g为PLA/PBAT/ESO(70/30/9)。图2不同ESO用量时PLA/PBAT复合材料显示了PLA/PBAT复合材料淬火断裂表面的微观结构,可以看出,图2a中的圆形小颗粒是分散的PBAT相,基质是连续的PLA相,也就是说,与周围连续相之间存在清晰的边界,表明在没有ESO的情况下PLA和PBAT的相容性较弱。在图2b-g中,随着ESO量的增加,PBAT颗粒逐渐变小,并且颗粒与基质之间的边界逐渐变得模糊。图2e-g中的样品甚至显示出两相界面的乳化现象:分散相PBAT和基质PLA完全融合,并且两相之间的界面逐渐消失。

[0025] 图3为不同ESO用量时PLA/PBAT复合材料的应力-应变曲线,其中,曲线a~g分别为PLA/PBAT(70/30)、PLA/PBAT/ESO(70/30/0.5)、PLA/PBAT/ESO(70/30/1)、PLA/PBAT/ESO(70/30/3)、PLA/PBAT/ESO(70/30/5)、PLA/PBAT/ESO(70/30/7)、PLA/PBAT/ESO(70/30/9)的应力-应变曲线。

[0026] 图4为不同ESO用量时PLA以及PLA/PBAT复合材料的缺口冲击强度,其中,曲线a为不同ESO用量时PLA的缺口冲击强度,曲线b为不同ESO用量时PLA/PBAT复合材料的缺口冲击强度。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0028] 实施例中所采用的测试仪器及测试条件如下:

[0029] DSC测试:

[0030] DSC仪器(瑞士梅特勒-托利多国际公司)记录差示扫描量热法(DSC)数据,并使用Stare软件进一步分析和处理测试结果。在氮气环境中,选择5mg样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 190°C ,并保持5分钟以消除热历史和残留水分。之后,将温度降低至 -50°C ,并且以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将温度从 -50°C 再次升高至 190°C 。记录并分析第二次加热过程中的加热曲线,以获得诸如玻璃化转变温度,结晶温度和样品熔点之类的信息。

[0031] DMA测试:

[0032] 使用DMA测试仪(Q800,TA,USA)测试样品的动态机械热分析。在拉伸模式下,温度

以3Hz/min的速率以1Hz的频率从-50℃升高到120℃。

[0033] SEM测试:

[0034] 样品的显微结构通过扫描电子显微镜(JSM-6700F)获得。扫描过程在10kV 的电压下进行。将每组样品置于液氮中10分钟进行淬火,并在断口表面涂一层薄金,以提高样品的电导率。另外,还通过扫描电子显微镜测试了拉伸试验后的样品和冲击试验后的样品。拉伸试验后的样品的伸长率部分和冲击试验后的样品的冲击断裂面分别作为扩大面积进行测定。

[0035] 机械性能测试:

[0036] 样品的机械性能包括在25℃的温度下的拉伸试验和缺口冲击强度试验。拉伸试验是通过CMT4104电子拉伸试验机(中国,SANS)按照ASTM D638以50mm/min的速度拉伸规格为25*6*2mm³的样品(注塑成型)而获得的。缺口冲击强度测试是通过GT-7045-MDH仪器(GOTECH测试机器有限公司)完成的,根据GB/T1843-2008“塑料悬臂梁的冲击强度的测定”进行测试,厚度为4mm的样品为注塑件,切口类型为A型,使用2.75J摆锤。每个样品的抗拉强度和缺口冲击强度至少需要测试5个样品,并将中间值作为最终测试结果。

[0037] 分子量及凝胶含量测试:

[0038] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定PLA、PBAT、PLA/PBAT复合物和增容改性PLA/PBAT复合材料的数均分子量、重均分子量和多分散指数。测试在配备三个水柱(Steerage HT3 HT5 HT6E)的Waters Breeze仪器上完成。测试前,用聚苯乙烯标准品校准仪器,并将四氢呋喃(1毫升/分钟)用作洗脱液。在溶解过程中,发现所有含ESO的样品均具有一定的凝胶分数。因此,在测定包含ESO的样品的分子量的过程中,仅将可溶部分作为测试对象以完成分子量测定。凝胶含量通过索氏提取装置测量。每个样品选择10g,并将其放入铜网中,并周期提取72小时。选择四氢呋喃作为萃取溶剂。凝胶含量的计算方法如公式(1)所示:

$$[0039] \quad gel = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

[0040] 其中gel%是凝胶含量的百分比, m_0 是索格利特萃取之前样品的原始质量, m_1 是索格利特萃取之后样品的剩余质量。

[0041] 实施例中所采用的原料来源及来源如下:

[0042] PLA颗粒($M_w=19.8 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.96$,熔化温度164.3℃)购自苏州金泉新材料有限公司;

[0043] PBAT颗粒($M_w=8.4 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $M_w/M_n=2.18$,熔点126.7℃)由上海桐城化工有限公司提供;

[0044] 环氧大豆油(ESO)(E808876, $M_w=975.399$)购自Macklin Company,环氧值大于6。

[0045] 实施例1

[0046] 聚酯弹性体增容PLA/PBAT复合材料的制备:

[0047] 在使用前,将PLA和PBAT颗粒置于60℃的真空烘箱中干燥24小时。将干燥的PLA和PBAT通过Haake Remix(Remix 600p,Thermo Scientific Co.,德国)以70/30的质量比在200℃下以60rpm的转速和0phr、0.5phr混合10分钟。在混合过程中,将1phr、3phr、5phr、7phr、9phr的ESO引入混合物中。通过实验用微注射成型机(WZS10D,上海新朔精密机械有限公司)将样品在190℃下注射成型,并制备成供使用的试样。

[0048] 表1. 增容前后PLA、PBAT和PLA/PBAT复合材料的热力学表征数据

Sample	DSC			DMA		
	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	ΔT _g (°C)	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	ΔT _g (°C)
PLA	-	62.5	-	-	71.6	-
PBAT	-27.6	-	-	-27.3	-	-
PLA/PBAT (70/30)	-27.3	61.1	88.4	-24.2	75.1	99.3
PLA/PBAT/ESO (70/30/0.5)	-27.1	60.8	87.9	-29.7	68.4	98.1
PLA/PBAT/ESO (70/30/1)	-26.4	60.5	86.9	-31.6	67.2	98.8
PLA/PBAT/ESO (70/30/3)	-26.7	59.7	86.4	-28.3	68.0	96.3
PLA/PBAT/ESO (70/30/5)	-26.5	58.0	84.5	-17.8	62.0	79.8
PLA/PBAT/ESO (70/30/7)	-26.5	57.9	84.4	-24.0	64.7	88.7
PLA/PBAT/ESO (70/30/9)	-26.6	57.4	84.0	-29.4	68.8	98.2

[0050] 表1中列出了增容改性前后PLA、PBAT和PLA/PBAT复合材料的热力学性能测试结果,可以看出当添加ESO时,PLA的T_g (DSC) 显着下降,而不是 PBAT的T_g (DSC) 显着下降,这是因为一部分PBAT柔性链在相容后连接到 PLA结构。另外,从DMA可以数据来看,纯PLA和PBAT的T_g (DMA) 分别为71.6°C和-27.3°C,PLA/PBAT (70/30) 复合材料的T_{g1}和T_{g2} (DMA, ΔT_g) 之差先减小后增大,是因为ESO含量低时,增容作用起主要作用;而ESO 含量高于5phr时,高凝胶含量和交联结构占据主导地位,导致T_{g2}增加,具有 5phr ESO的PLA/PBAT (70/30) 复合材料的 ΔT_g最低,约为79.8°C,表明其具有更优异的增容效果。

[0051] 另外,图1也给出了PLA、PBAT、PLA/PBAT复合物和增容改性的PLA/ PBAT复合材料的DSC热分析图,纯PLA和纯PBAT的T_g分别为62.5°C和 -27.6°C (表1中数据所示),熔点(T_m) 分别为158.6°C和126.1°C (见图1中 b和a曲线)。在不相容的PLA/PBAT (70/30) 的热分析图中,两相的T_g和T_m 彼此略微接近,表明PLA和PBAT的相容性较弱。当将ESO引入复合材料时,仅存在一个T_m,两相的T_g随ESO含量的增加而呈现逐渐接近的趋势,这种现象表明ESO对PLA/PBAT复合物具有出色的增容作用。

[0052] 表2. PLA、PBAT以及PLA/PBAT复合材料的力学性能测试结果

样品	拉伸强度 (MPa)	撕裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
PLA	-	65.51	7.1	-
PBAT	-	18.62	343.3	-
PLA/PBAT (70/30)	36.24	23.42	31.1	8.80
PLA/PBAT/ESO (70/30/0.5)	44.17	26.88	35.8	9.81
PLA/PBAT/ESO (70/30/1)	42.22	21.43	50.2	14.22
PLA/PBAT/ESO (70/30/3)	42.49	19.71	71.7	29.90
PLA/PBAT/ESO (70/30/5)	45.32	29.17	195.2	36.71
PLA/PBAT/ESO (70/30/7)	34.39	9.58	160.6	27.69
PLA/PBAT/ESO (70/30/9)	34.25	15.47	168.5	30.56

[0054] (注:表2中未显示测试结果的实施例为对应条件下测试材料已断裂)

[0055] 实施例中制备的复合材料的力学性能测试结果如图3所示,表2中给出了 PLA、PBAT、PLA/PBAT复合物和增容改性PLA/PBAT复合材料的力学性能测试结果的力学性能测试结果。应力应变曲线如图3所示,由图3可以看出,不相容的PLA/PBAT在拉伸过程中没有明显的颈缩,断裂伸长率仅为31.1%。加入ESO可以明显改善样品的断裂伸长率和缺口冲击强度。当使用5phr ESO时,断裂伸长率可达到195.2%,是不使用ESO的PLA/PBAT复合材料的6倍(图3)。从图3还可以看出,在拉伸过程中出现明显的应力白化、窄颈和应力硬化现象,表现出非常好的韧性拉伸效果。值得一提的是,使用5phr ESO时,缺口冲击强度(图4)从8.80kJ/m²增加到36.71kJ/m²,而复合材料的屈服强度也从36.24MPa增加到45.32MPa(参见表2),全面改善了机械性能;当ESO的量进一步增加时,样品的断裂伸长率保持在较高水平,但是抗张强度显著降低,是因为高凝胶含量会损害PLA/PBAT复合材料的成型,另外,过量的ESO在PLA/PBAT复合材料中用作增塑剂。因此,ESO含量不易过高。

[0056] 表3.不同ESO含量的PLA,PBAT和共混样品的分子量和凝胶含量

Sample	Mn (*10 ⁴)	Mw (*10 ⁴)	PDI	凝胶含量 (%)
PLA	10.08	19.80	1.96	0
PBAT	3.84	8.38	2.18	0
PLA/PBAT (70/30)	6.68	11.41	1.71	0
PLA/PBAT/ESO (70/30/0.5)	5.58	12.51	2.24	3.25
PLA/PBAT/ESO (70/30/1)	6.77	12.78	1.89	4.18
PLA/PBAT/ESO (70/30/3)	5.46	11.44	2.10	5.02
PLA/PBAT/ESO (70/30/5)	7.61	13.71	1.80	5.29
PLA/PBAT/ESO (70/30/7)	5.77	12.32	2.14	6.14
PLA/PBAT/ESO (70/30/9)	5.39	10.85	2.01	6.33

[0057]

[0058] 表3列出了具有不同ESO含量的PLA/PBAT复合材料的分子量和凝胶含量。从分子量数据可以看出,与未加入ESO的PLA/PBAT复合物(70/30)样品相比,通过ESO增容后PLA/PBAT复合材料样品可溶性部分的重均分子量有所增加。其中,PLA/PBAT/ESO(70/30/5)的数均分子量为 7.61×10^4 ,多分散系数为1.80,这是所有样品的最大分子量。表3中结果表明,ESO起到一定的扩链作用,与PLA/PBAT复合物发生反应,并在PLA/PBAT/ESO(70/30/5)样品中形成了分子量最高的支化聚合物。另外,增容改性PLA/PBAT复合材料中的凝胶含量随ESO量的增加而增加,这表明添加ESO会导致复合材料中凝胶的形成,证明ESO和PLA/PBAT复合物具有一定程度的反应性,导致PLA/PBAT复合材料的扩链反应和轻微交联反应,实现对于PLA/PBAT复合材料的有效增容,并提高了增容改性PLA/PBAT复合材料的力学性能。

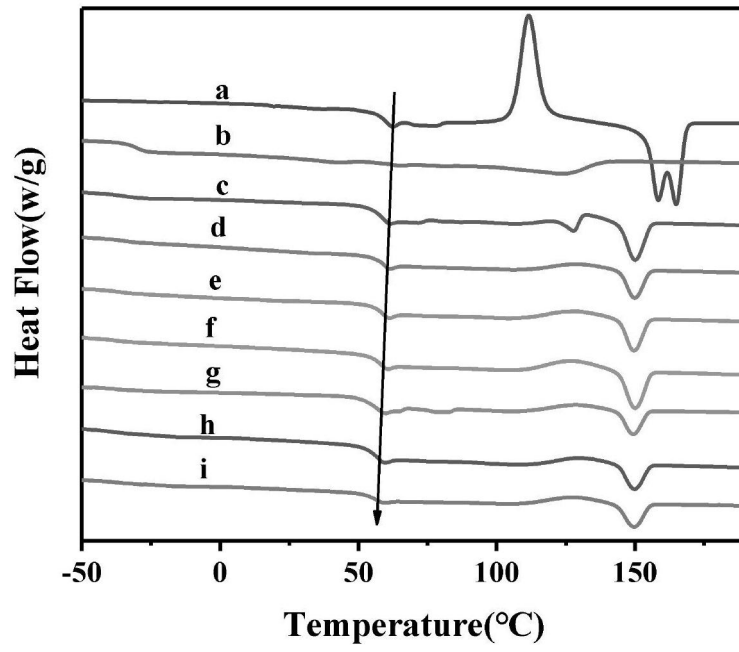


图1

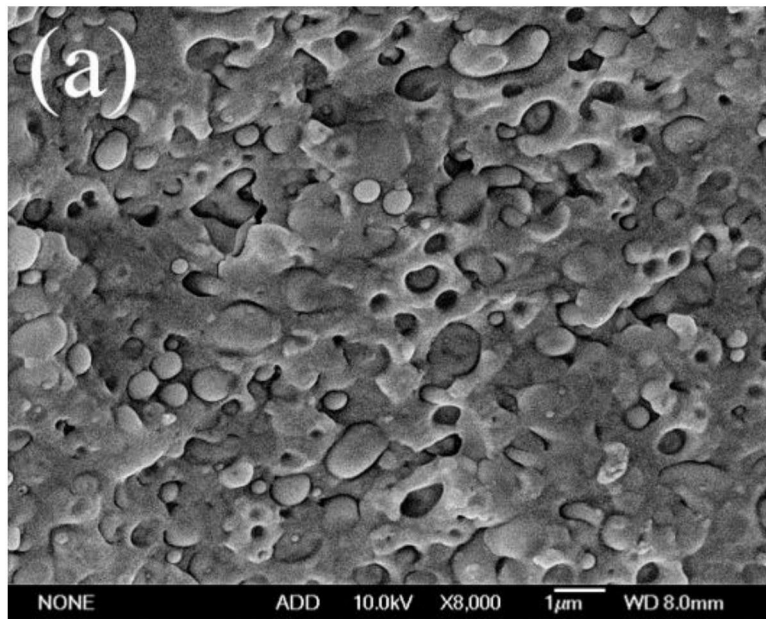


图2-a

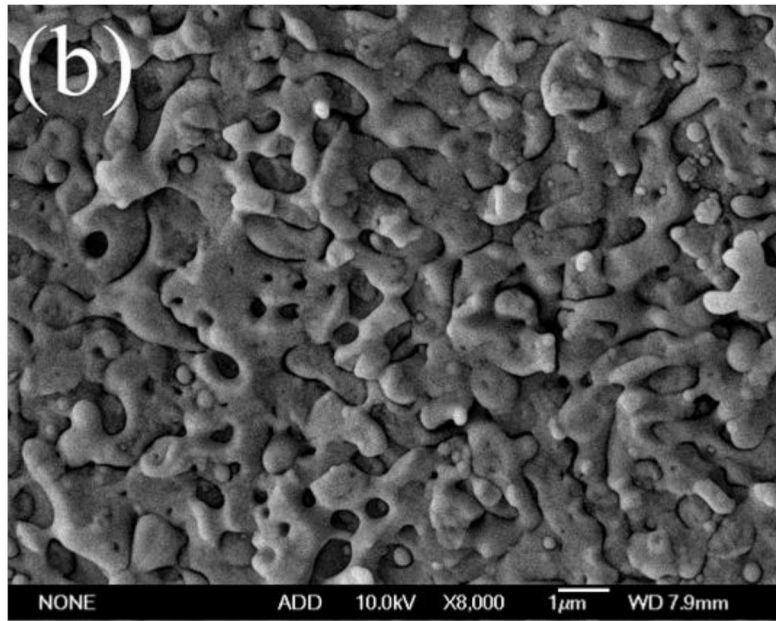


图2-b

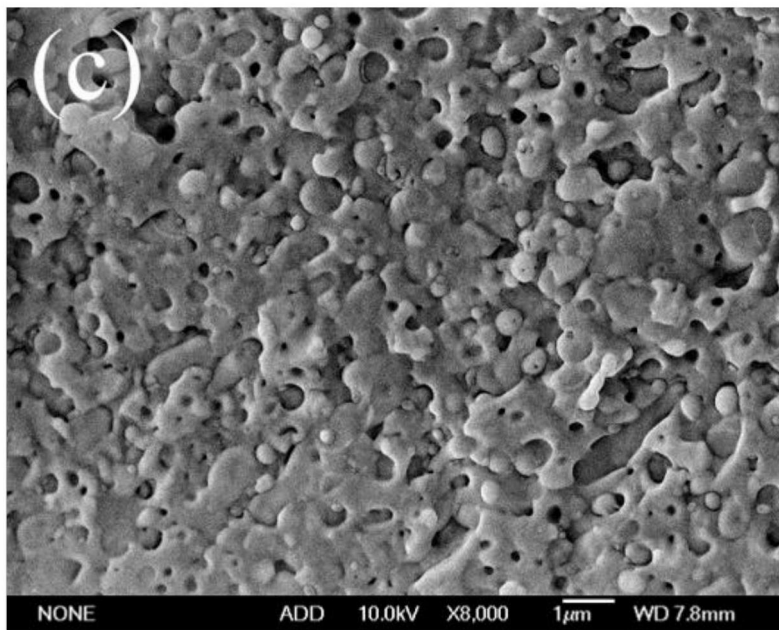


图2-c

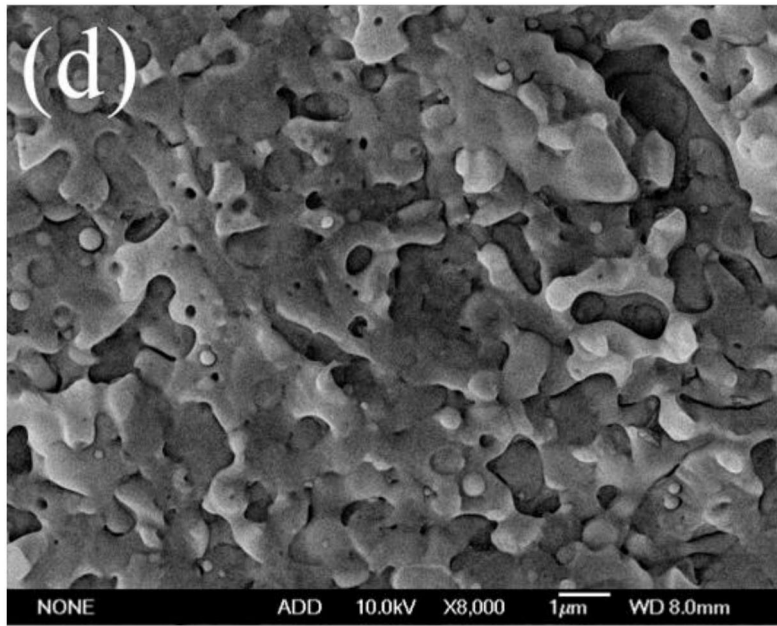


图2-d

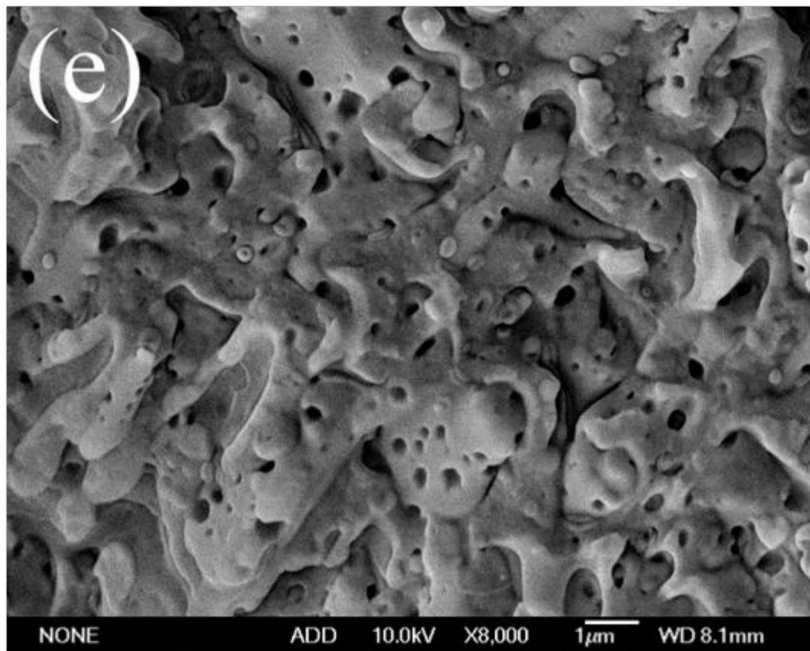


图2-e

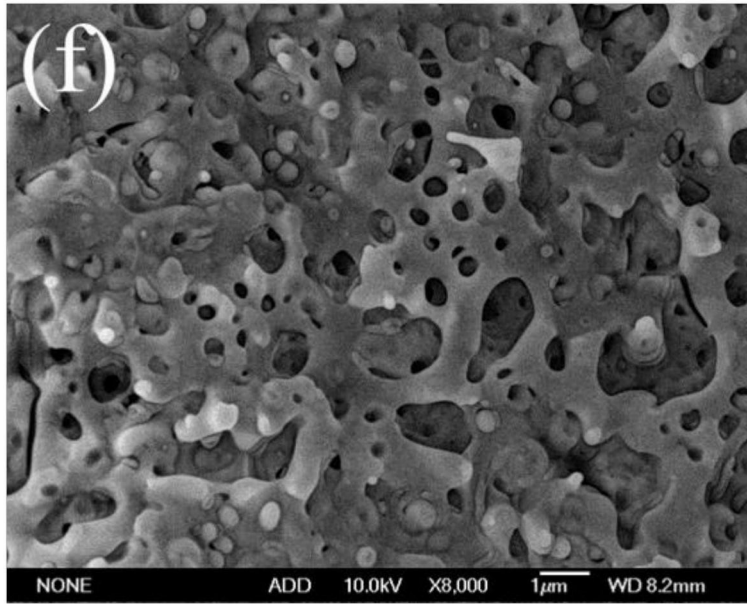


图2-f

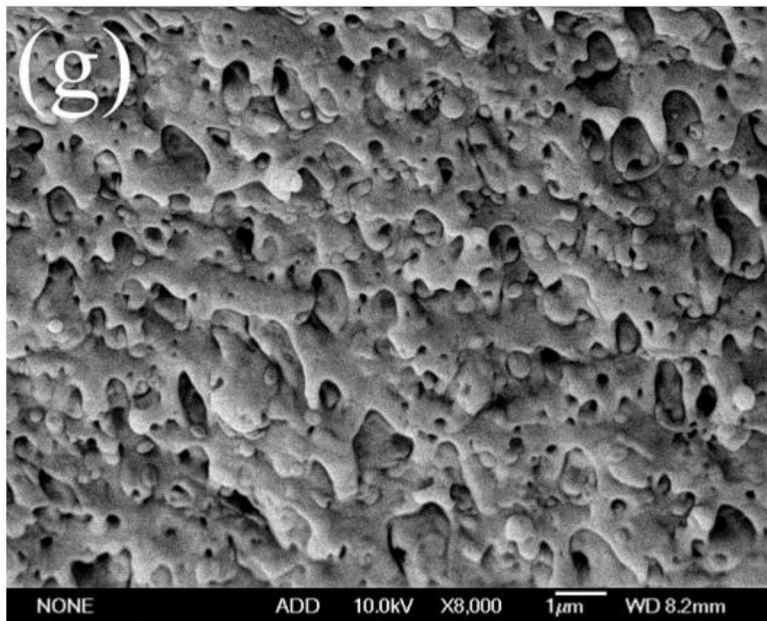


图2-g

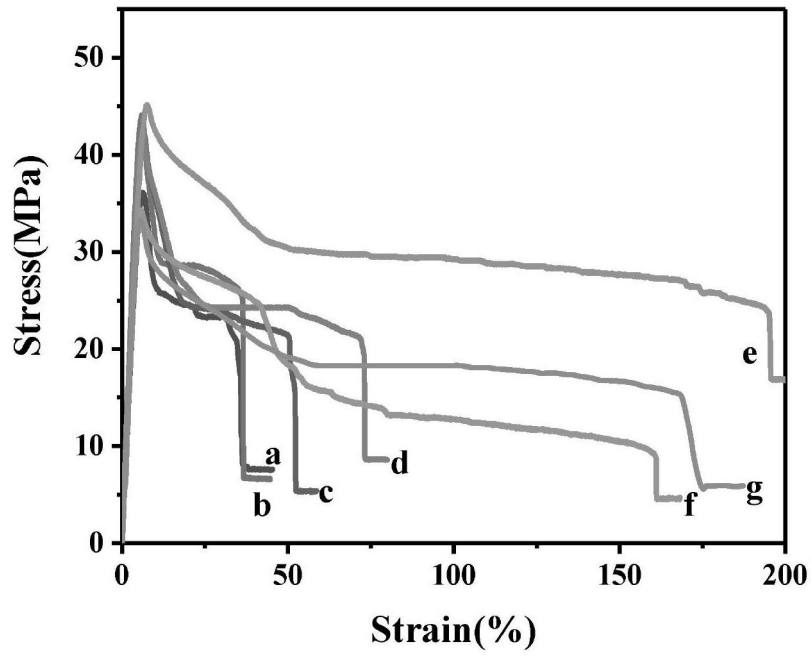


图3

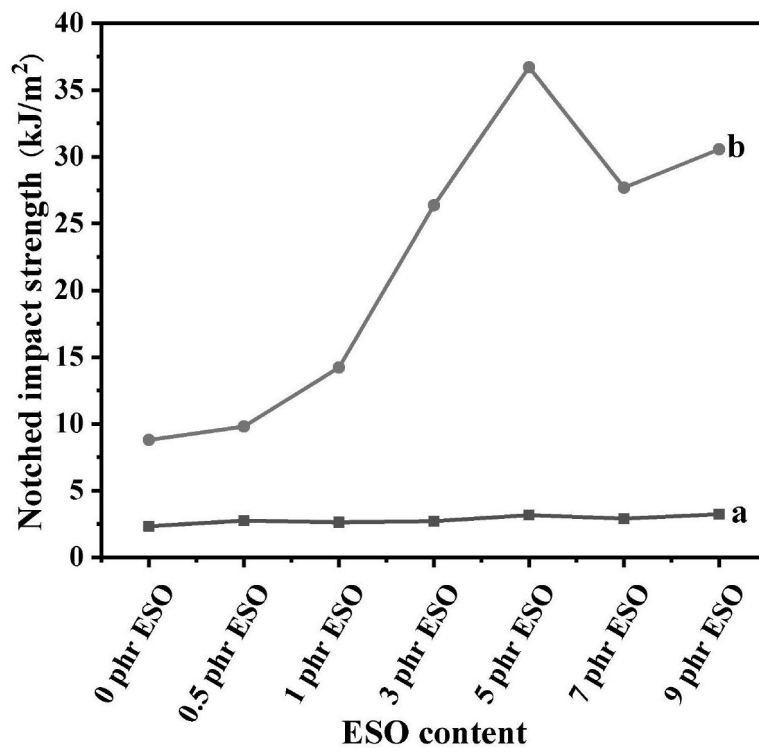


图4