

· 研究论文 ·

含乳酸单元柔性生物基聚酯增韧聚乳酸的研究

吕文星¹ 欧芝林¹ 苏毅² 黄晶¹ 李婷¹ 王世波¹ 张旭辉^{1*} 东为富¹

(¹江南大学 化学与材料工程学院 无锡 214122)

(²江苏中金玛泰医药包装有限公司 连云港 222047)

摘要 由于原料可再生、可生物降解等诸多优点,聚乳酸(PLA)材料受到广泛关注,但韧性差的问题严重限制其实际应用.传统增韧方法存在引入石油基组分、增韧效率差或者生物降解性变差等问题.本研究设计合成了含乳酸单元、低玻璃化转变温度(T_g)且低分子量的生物基聚酯l-BPE_{LA n} ,通过熔融共混制备PLA/l-BPE_{LA n} 共混物,系统研究了聚乳酸共混物的结构、力学性能、加工性能及降解行为.结果表明,添加15 phr l-BPE_{LA20}的共混物断裂伸长率达(609.5±23.5)%,冲击强度达(39.5±1.6) kJ/m²,实现PLA的增韧改性.增韧机理为l-BPE_{LA20}引发的多重微裂纹机制.同时,该共混物的熔体流动速率可达12.8 g/10min,可通过3D打印成型为复杂结构制品.模拟堆肥降解实现显示,共混物30天接近完全降解,而纯PLA残留明显.本研究为开发全生物基、高韧且快速降解的PLA材料提供了新策略,将助力环境友好PLA材料的实际应用.

关键词 聚乳酸;生物基聚酯;增韧;快速降解;3D打印

引用: 吕文星,欧芝林,苏毅,黄晶,李婷,王世波,张旭辉,东为富.含乳酸单元柔性生物基聚酯增韧聚乳酸的研究.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26063.

Citation: Lv, W. X.; Ou, Z. L.; Su, Y.; Huang, J.; Li, T.; Wang, S. B.; Zhang, X. H.; Dong, W. F. Study on toughening poly(lactic acid) with flexible bio-based polyester containing lactic acid units. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26063.

高分子材料是现代社会的基石,但石油基产品的大规模应用加剧了资源枯竭、碳排放与白色污染等环境问题^[1,2].因此,发展高性能全生物基可降解高分子材料是缓解上述环境问题的有效途径^[3,4].聚乳酸(PLA)是典型的生物基聚合物,它以玉米、甘蔗等可再生资源为原料,兼具生物可降解性、生物相容性和较高的机械强度(60~70 MPa),在包装、医疗器械、电子设备及地膜等领域展现出广阔的应用前景^[5~8].然而,PLA固有的脆性缺陷(断裂伸长率<10%)导致其抗冲击性差、易脆断,严重制约了其在包装、农用地膜、生物医药和柔性电子等领域的推广应用^[9~12].因此,实现

PLA的高效增韧改性,已成为突破其应用瓶颈的关键问题.

目前多种PLA增韧策略已被广泛研究.添加小分子增塑剂,如柠檬酸酯、环氧大豆等操作简便,但存在迁移性高、热稳定性差的问题,难以满足长期使用需求^[13~16].引入柔性聚合物,如聚乙内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等可有效增韧,但需额外添加相容剂或采用动态硫化工艺,增加了体系复杂性和成本^[17~21].共聚改性虽能实现分子尺度调控,但合成路线繁琐,且往往导致材料强度和耐热性显著下降^[22~25].更为关键的是,上述多数改性方法依赖石油基原料或不可

生物基高分子专题;2026-02-26收稿,2026-03-31录用,

网络出版.

基金项目:新材料重大专项(基金号 2025ZD0614602)和国家自然科学基金(基金号 52573112, 52273089).

* 通信联系人, E-mail: xuhuizhang@jiangnan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26063; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7600

生物降解组分, 与PLA的生物基和可降解属性相悖^[26-30]. 因此, 如何通过简便的工艺, 实现PLA在保持全生物基特性的前提下, 同时获得优异韧性和快速降解能力, 是该领域亟待突破的科学难题.

基于上述背景, 本研究拟以乳酸(LA)、生物基二元醇和二元酸为原料, 通过多元共聚制备较低分子量、高柔顺性的生物基聚酯l-BPE_{LA_n}. 该生物基聚酯具有如下优点: (1) 多元共聚可降低聚酯主链的规整度, 抑制聚酯结晶, 赋予其高柔顺性; (2) 含有乳酸单元的聚酯结构, 赋予其与PLA较好的相容性; (3) 较低分子量可抑制链缠结, 赋予其优异的高温流动性, 优化其分散和PLA的加工性能; (4) 其聚合物属性可抑制小分子增塑剂导致的模量大幅下降和易迁出问题; (5) 所有单体均为生物基来源, 保证了其全生物基属性. 基于l-BPE_{LA_n}, 通过易于规模化的熔融共混制备PLA/l-BPE_{LA_n}共混物, 系统研究聚乳酸共混物的结构、力学性能、加工性能及降解行为, 为开发全生物基、高韧性且快速降解的PLA材料提供新思路, 将助力环境友好PLA材料的实际应用.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸(PLA, 4032D, L-乳酸含量为98%)购自NatureWorks(美国). 琥珀酸(SuA, 99%)、癸二酸(SeA, 98%)、1,3-丙二醇(PDO, 98%)、1,4-丁二醇(BDO, 99%)和乳酸(LA, 98%)购自泰坦科技有限公司(中国上海). 四丁基钛(TBT)购自上海阿拉丁生化科技有限公司(中国). 所有试剂均按原样使用, 无需进一步纯化.

1.2 l-BPE_{LA_n}的合成

将 SuA (42.5 g, 0.36 mol)、SeA (72.8 g, 0.36 mol)、PDO (48.7 g, 0.64 mol)、BDO (41.1 g, 0.46 mol)加入到250 mL的四口圆底烧瓶中, 控制LA质量占总单体质量的10%, 即加入LA (20.5 g, 0.22 mol). 保持羟基与羧基的摩尔比($n(\text{OH}):n(\text{COOH})$)为1.5:1.0, 最后加入质量分数0.5%的TBT混合均匀. 持续通入N₂, 25 min后升温至180 °C, 打开搅拌和冷凝装置, 控制转速为240 r/min. 同时以收集到第一滴水为零点开始计时反应2 h, 直到在0.5 h内不再有水滴流出即可

视作预酯化阶段结束. 更换好真空减压装置, 关闭冷凝装置和N₂, 降低至2 kPa以下后反应1 h; 此后升温至220 °C, 抽高真空逐步减压至<50 Pa, 反应1 h结束, 取出样品干燥24 h, 将产物命名为l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20}和l-BPE_{LA30}共聚酯的合成制备的步骤、温度、真空程序和纯化方法与上述一致, 仅改变LA占总单体质量的20%和30%.

1.3 PLA/l-BPE_{LA_n}共混物的制备

混合前, 将PLA在真空烘箱中于50 °C干燥12 h. 然后, PLA和l-BPE_{LA_n}在HAAKE PolyLab OS (60 r/min, 170 °C)上熔融混合至平衡扭矩(约7 min). 配方如表1所示. 混合后, 将这些混合物在170 °C下以10 MPa在平面硫化机(BS-6170-B-50T, 中国厚街百盛机械设备厂)上热压, 得到厚度约为0.5 mm的片材.

Table 1 Specific formula of sample.

Sample	$m(\text{PLA})$ (g)	$m(\text{l-BPE}_{\text{LA}n})$ (g)	$m(\text{l-BPE}_{\text{LA}n})$ (g)
PLA	50	0	
PLA/l-BPE _{LA10} (10 phr)	45.5	4.5	l-BPE _{LA10}
PLA/l-BPE _{LA20} (10 phr)	45.5	4.5	l-BPE _{LA20}
PLA/l-BPE _{LA30} (10 phr)	45.5	4.5	l-BPE _{LA30}
PLA/l-BPE _{LA20} (5 phr)	47.6	2.4	l-BPE _{LA20}
PLA/l-BPE _{LA20} (15 phr)	43.5	6.5	l-BPE _{LA20}

1.4 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试: 将l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20}、l-BPE_{LA30}溶解于二氯甲烷(CH₂Cl₂)中滴加在溴化钾玻片上, 采用透射模式在Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪(赛默飞)上进行测试, 扫描范围4000~600 cm⁻¹, 扫描32次.

核磁共振仪(NMR)测试: 取l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20}、l-BPE_{LA30}溶解于氘代试剂(CDCl₃)中, 浓度为5 mg/mL, 将溶液转入核磁管中在AVANCE HD型核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司)进行¹H NMR测试, 温度为25 °C, 扫描次数为32次.

凝胶渗透色谱法(GPC)测试: 以四氢呋喃为溶剂, 将所测样品配置成5 mg/mL溶解, 经分子筛过滤后于LC-20ADXR型液相色谱仪(沃特世科技有限公司)中进行测试. 使用四氢呋喃作为洗脱液(1 mL/min). 通过聚苯乙烯(PS)标准品进行校准.

扫描电子显微镜(SEM)测试: 共混物的相形态与拉伸断面形貌通过扫描电子显微镜(SEM, 日立 S-4800, 日本)观察. 样品经液氮脆断和拉伸至指定应变后, 断面经喷金处理在 3.0 kV 电压下观察.

拉伸性能测试: 依据 ISO 527-3:2018 《塑料拉伸性能的测定 第3部分: 薄膜和片材的试验条件》, 使用 Instron 5967 型电子万能试验机(美特斯工业系统有限公司)对哑铃试样进行测试. 测试温度 25 °C, 拉伸速率 10 mm/min.

缺口冲击强度测试: 依据 ISO 180:2023 《塑料 悬臂梁冲击强度的测定》, 采用 WBE 92164 型悬臂梁冲击试验机(东莞市威邦仪器设备有限公司)测试, 冲击能量为 5.0 J, 冲击速度为 2.9 m/s. 样品尺寸为长 80 mm, 宽 8 mm, 厚 4 mm. 每个样品测试 5 个平行样, 取平均值和标准差, 结果单位为 kJ/m².

熔体流动指数(MFR)测试: 依据 ASTM D1238—23a 《用挤压塑性计测定热塑性塑料熔体流动速率的标准试验方法》, 使用 MFR-1221 型熔体流动速率测定仪(承德金建检测仪器有限公司, 中国)测试. 测试温度为 170 °C (加工和成型温度), 标称载荷 2.16 kg. 舍弃初始挤出物后以 10 s 为间隔切割料条, 取连续 5 段切片的平均质量计算 MFR 值.

降解性能测试: 采用模拟堆肥法评估材料的生物降解性能, 将纯 PLA 及共混物薄膜埋入模拟堆肥介质中. 置于 60 °C、湿度 70% 的恒温恒湿箱中, 定期观察宏观形貌观察分析评价降解程度.

3D 打印加工演示: 使用 SPK 120RGU-CF 型同轴螺杆挤出机制备 3D 打印线材. 打印在 PF001-U 型 3D 打印机(深圳拓竹科技有限公司)上完成, 打印温度 170 °C, 热床温度 50 °C, 打印速度 50 mm/s, 层厚 0.2 mm.

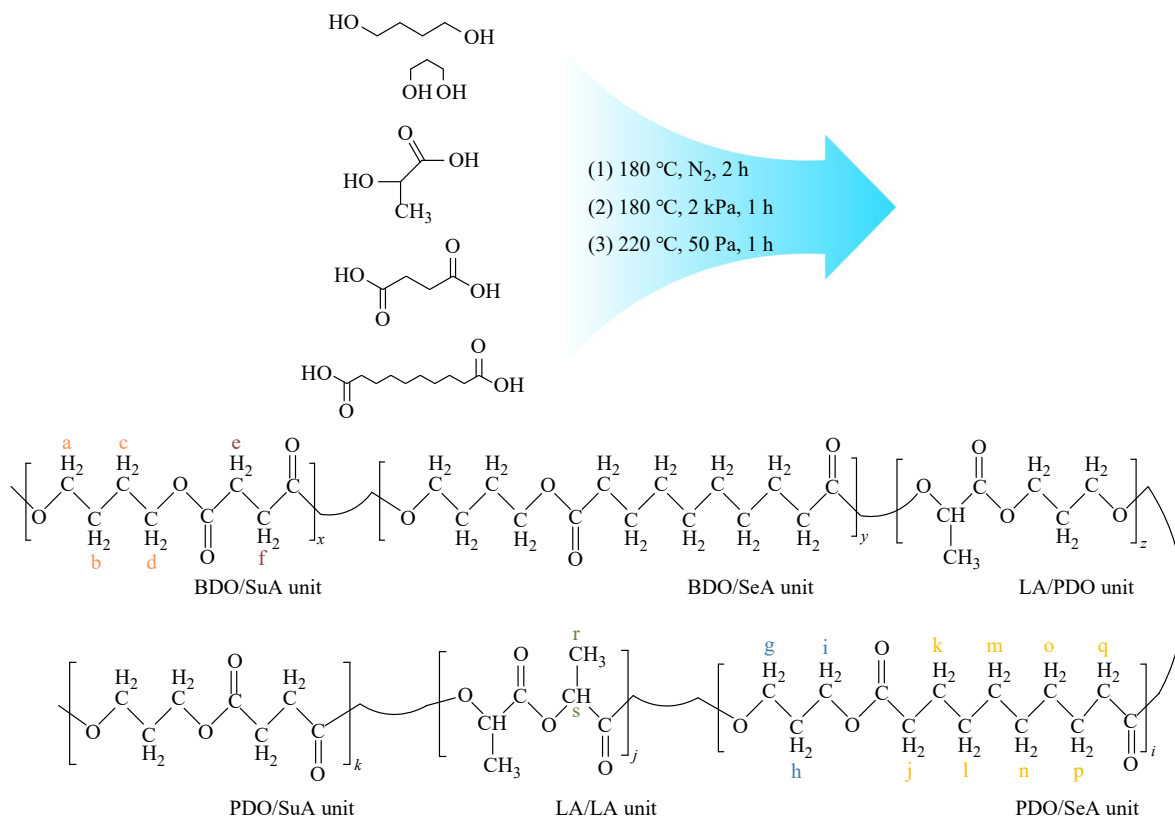
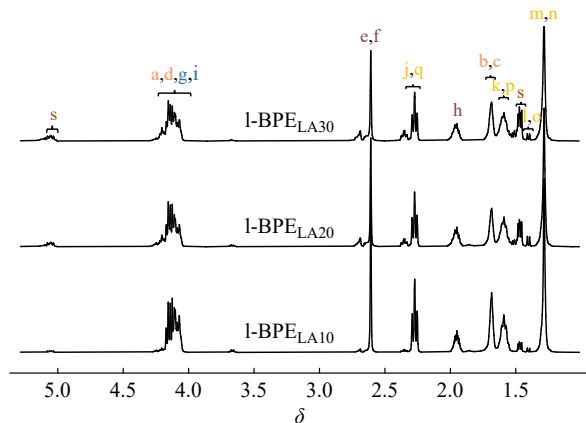
示差扫描量热分析(DSC): 使用 DSC 3 型示差扫描量热仪(梅特勒-托利多)进行. 实验在 50 mL/min 的氮气流下进行. PLA 和 PLA/l-BPE_{LA*n*} 共混物从 -60 °C 加热至 200 °C, 升温速率为 10 °C/min, 并在 200 °C 保温 2 min 以消除其热历史. 随后, 样品以 10 °C/min 的速率冷却至 -60 °C, 保温 30 min. 最后, 通过以 10 °C/min 的速率将样品加热至 200 °C 进行第二次加热.

2 结果与讨论

2.1 l-BPE_{LA*n*} 结构表征

为了实现生物基聚酯的低玻璃化转变温度(T_g), 采用多元单体共聚的方法; 为了提高生物基聚酯与 PLA 的相容性并减低其结晶性, 引入了不同含量的 LA 单体; 为了降低链缠结导致的加工困难和相容性差, 制备了低分子量的生物基聚酯. 图 1 为通过熔融缩聚法制备设计的生物基聚酯 l-BPE_{LA*n*} 的反应示意图. 在高温及催化剂作用下, 以生物基单体 SuA、SeA、PDO、BDO 及 LA 为原料, 通过羟基与羧基间的酯化反应逐步进行. 控制二元醇和二元酸单体的摩尔比为 $n(\text{OH}):n(\text{COOH})=1.5:1$, 控制 LA 含量为二元醇和二元酸总质量的 10%、20% 及 30%, 最终获得 3 种具有不同 LA 含量的定制化生物基聚酯 l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20} 与 l-BPE_{LA30}. 为证实所合成共聚酯的化学结构并确定 LA 单元的成功引入, 对 l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20} 及 l-BPE_{LA30} 进行了 ¹H-NMR 分析(图 2). 归属于 LA 单元的特征质子信号($\delta=5.15\sim 5.20$ 和 $1.55\sim 1.65$)清晰可见, 且其相对强度随着 LA 含量的增加而系统性增强, 直接证实了 LA 的成功引入与调控. 同时共聚酯脂肪族主链的典型信号也清晰可见, 包括与醚键相连的亚甲基质子峰($-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\delta=4.10\sim 4.25$)和与羰基相邻的亚甲基质子峰($-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$, $\delta=2.30\sim 2.65$). FTIR 谱图(图 3(a))进一步佐证了聚合反应的发生. 原料(几种单体的共混物)中羧酸特征峰(1694 cm^{-1})基本消失, 取而代之的是强而尖锐的酯羰基峰(约 1739 cm^{-1}), 表明羧基几乎被完全消耗; 相比于原料, 共聚酯中的羟基峰强度显著降低且向高波数方向移动, 表明大量羟基被消耗且羟基间的氢键被显著弱化.

GPC 测得 l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20} 及 l-BPE_{LA30} 的数均分子量(M_n) 在 $1.1\times 10^4\sim 1.6\times 10^4\text{ g/mol}$ 之间, 多分散指数(PDI) 在 1.43~1.46 之间, 表明所制备的共聚酯具有低分子量且分子量分布较窄(图 3(b)). DSC 测试结果表明, 所有的生物基聚酯均具有低 T_g ($<-48\text{ }^\circ\text{C}$), 表明其室温时的高柔性; 此外, 随着 LA 含量增加, 共聚酯的 T_g 从 l-BPE_{LA10} 的 $-56.2\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 l-BPE_{LA30} 的 $-48.3\text{ }^\circ\text{C}$, 这是由于 LA 的甲基侧基增加了链刚性. 值得注意的是, l-BPE_{LA10} 在约 $4.8\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个熔融峰, 而 l-BPE_{LA20}

Fig. 1 Synthetic route to l-BPE_{LAn}.Fig. 2 ¹H-NMR spectra of l-BPE_{LAn}.

和 l-BPE_{LA30} 则表现为完全非晶态(图3(c)), 表明 LA 的加入可破坏共聚酯的结构规整性并限制其结晶.

2.2 共混物的结构表征

图4为含有 10 phr 生物基聚酯的 PLA/l-BPE_{LAn} 共混物的低温脆断面 SEM 图. 纯 PLA 断面平整光滑, 呈现典型的脆性断裂特征. 但 LA 含量较低时, l-BPE_{LA10} 以 300~1500 nm 的球形分散相均匀分布在 PLA 基体中, 界面较为清晰, 表明两者的相容性较差. 随着 LA 含量的提高, 分散相

的尺寸有所降低且共混物的界面明显变得更加模糊, 表明相容性有所提高. 遗憾的是, 即使高 LA 含量时, 分散相的尺寸仍旧较大, 表明该生物基聚酯与 PLA 的相容性仍旧有限, 为部分相容体系.

通过 DSC 进一步测试分析纯 PLA 及 PLA/l-BPE_{LAn} 共混物的热行为与凝聚态结构, 测试结果如图5所示. 结晶度 X_c 通过公式(1)进行计算, 式中 ΔH_m 为熔融焓(J/g), ΔH_{cc} 为冷结晶焓(J/g), ω_{PLA} 是 PLA 的质量分数, ΔH_m^0 是 PLA 完全结晶的熔融焓, 根据报道为 93.7 J/g^[31].

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega_{PLA} \times \Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

结果表明, l-BPE_{LAn} 的引入显著影响了 PLA 的链段运动能力及结晶行为. 如图5(a)和5(c)所示, 纯 PLA 的 T_g 为 61.3 °C, 而添加 l-BPE_{LA10}、l-BPE_{LA20} 和 l-BPE_{LA30} 后, 共混物中 PLA 相的 T_g 分别降至 56.9、54.1 和 54.4 °C, 表明 l-BPE_{LAn} 的柔性可促进 PLA 的链段运动并降低其 T_g . 结晶行为方面, 纯 PLA 的 χ_c 仅为 0.8%, 而 PLA/l-BPE_{LA10}、PLA/l-BPE_{LA20} 和 PLA/l-BPE_{LA30} 的 χ_c 分别为 1.8%、3.6% 和 3.7% (图5(b)), 这应归因于 l-BPE_{LAn} 在降温

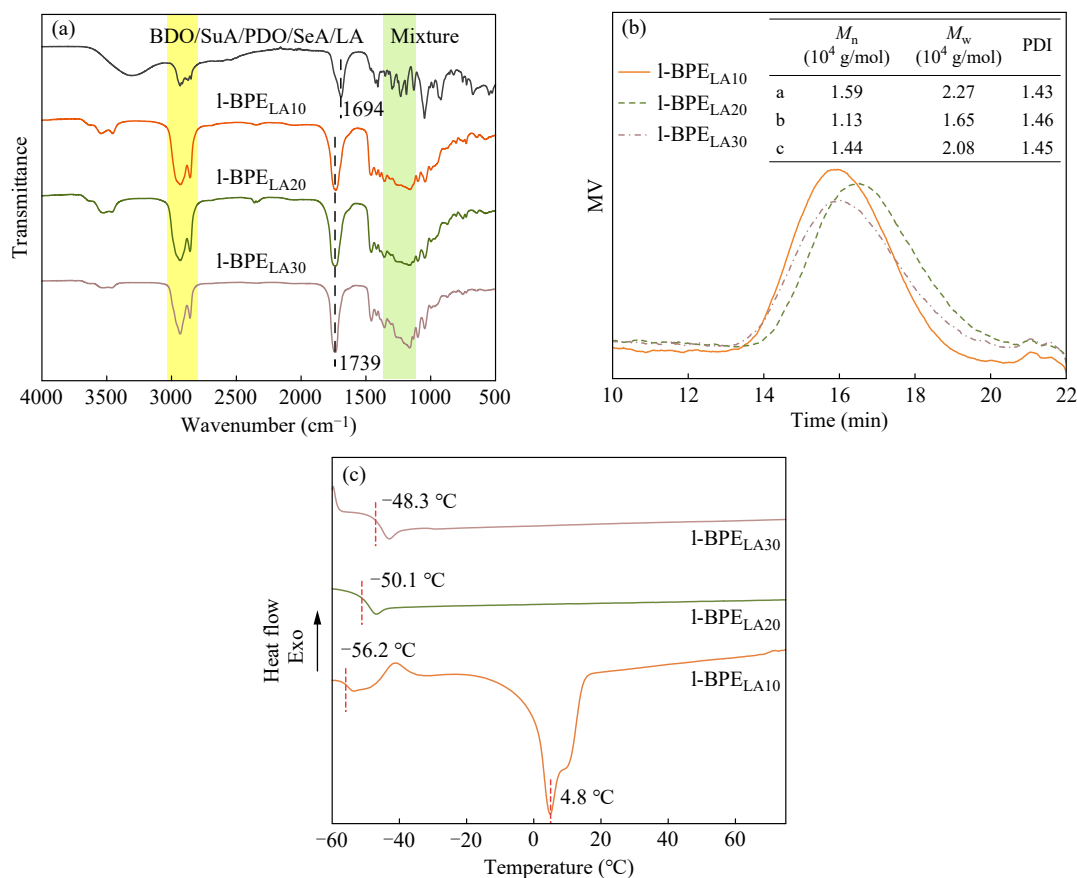


Fig. 3 (a) FTIR spectra of l-BPE_{LA_n} and monomer mixtures; (b) GPC curves of l-BPE_{LA_n}; (c) DSC curves of l-BPE_{LA_n}.

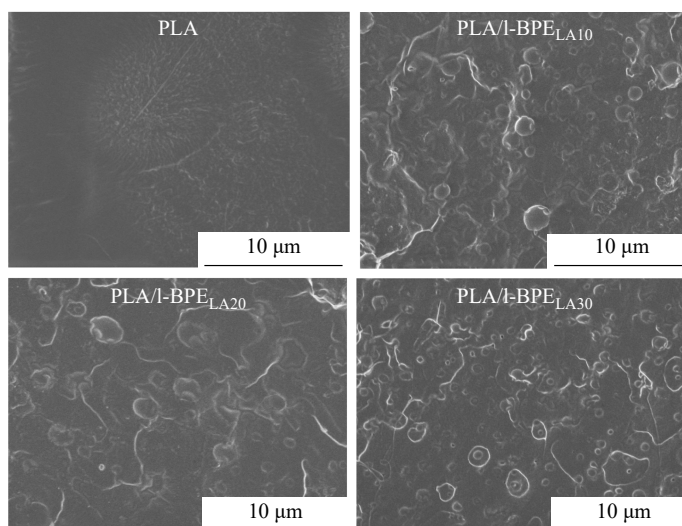


Fig. 4 SEM images of the low-temperature fracture surfaces of PLA and PLA/l-BPE_{LA_n} (10 phr) blends.

过程中可以促进PLA链段运动,使其更快速排入晶格.此外,所有PLA/l-BPE_{LA_n}的熔融温度(T_m)与纯PLA相比未发生明显偏移,表明尽管l-BPE_{LA_n}提高了结晶速度,但未改变PLA的晶体晶型.

综上所述,PLA/l-BPE_{LA_n}为含有少量结晶相的共混物,分散相为较小尺寸(主要为亚微米级)的高柔性相,分散相与连续相为部分相容体系.

2.3 共混物的力学性能

为系统评估l-BPE_{LA_n}对PLA的增韧效果,首先选取添加量为10 phr的3种聚酯共混物进行拉伸与缺口冲击测试.结果表明,所有PLA/l-BPE_{LA_n}的断裂伸长率均高于280%,且PLA/l-BPE_{LA20}的断裂伸长率超过400%,表明l-BPE_{LA_n}的引入使PLA实现了从脆性断裂向韧性断裂的显著转变

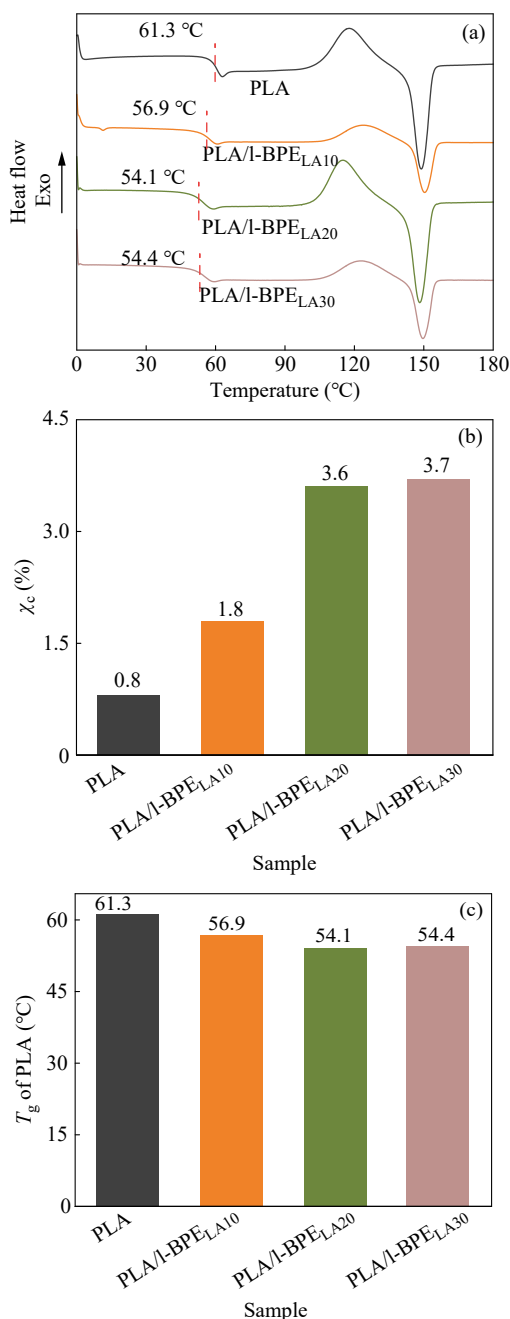


Fig. 5 (a) DSC curves, (b) χ_c data and (c) T_g data of PLA and PLA/l-BPE_{LA*n*} (10 phr) blends.

(图6(a)). 此外, PLA/l-BPE_{LA20}的杨氏模量为(903.4±14.8) MPa, 约为纯 PLA ((1057.6±24.6) MPa) 的 85%, 表明其在获得高延伸性的同时较好保持了 PLA 的刚性. 根据应力-应变曲线的积分面积计算了不同样品的断裂韧性, 表示单位体积样品断裂时消耗的能量. 如图 6(b)所示, 所有共混物的断裂韧性均呈现较高水平, 其中 PLA/l-BPE_{LA20} 最高, 达(121.1±8.4) MJ/m³. 进一步通过缺口冲击强度确认了 PLA/l-BPE_{LA*n*} 的高韧性(图 6(c)). PLA/l-

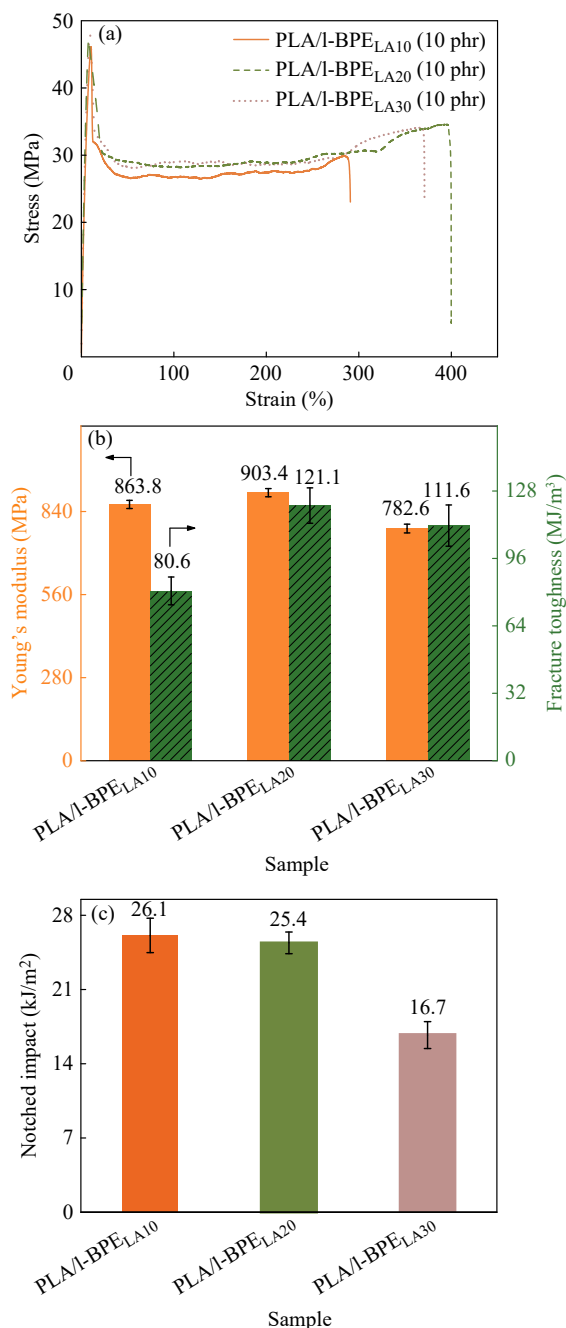


Fig. 6 (a) Stress-strain curves, (b) calculated values of Young's modulus and fracture toughness and (c) Notched impact strength of PLA/l-BPE_{LA*n*} (10 phr).

BPE_{LA10}的缺口冲击强度最高, 为(26.1±1.6) kJ/m², PLA/l-BPE_{LA20}为(25.4±1.1) kJ/m², 而 PLA/l-BPE_{LA30}的缺口冲击强度最低. 这与拉伸测试的结果并不一致. 这可能是由于冲击测试时的加载速率极高, PLA/l-BPE_{LA10} 柔性分散相的尺寸更大, 受到高速冲击力时能够更快速响应并耗散能量. 与冲击相比, 拉伸测试时的加载速率较低(10 mm/min), 尺寸更小的柔性分散相有更充分的时间促进链段

运动并耗散能量. 综合来看, 1-BPE_{LA20}在刚性、强度和韧性之间实现了最佳平衡, 因此被选为后续研究的优选体系.

为确定1-BPE_{LA20}的最佳增韧配比, 系统研究了1-BPE_{LA20}添加量(5、10、15 phr)对共混物材料力学性能的影响. 拉伸测试结果(图7(a))表明当1-BPE_{LA20}添加量仅为5 phr时, 共混物断裂伸长率即获得显著提升(>320%). 随添加量增加, 断裂伸长率进一步提高, 在15 phr时达到最大值(609.5±23.5)%. 杨氏模量与断裂韧性的变化趋势如图7(b)所示. 杨氏模量随1-BPE_{LA20}添加量增加

从5 phr时的(938.7±14.8) MPa逐渐降至15 phr时的(820.1±13.9) MPa, 与此同时, 断裂韧性则持续上升, 在15 phr时达到最大(155.4±10.2) MJ/m³. 虽然共混物的杨氏模量随1-BPE_{LA20}含量增加而有所降低, 但仍保持较高值(>820 MPa), 表明该体系具有较好的刚韧平衡. 此外, 随着1-BPE_{LA20}含量的增加, 共混物的缺口冲击强度持续增加(图7(c)), 1-BPE_{LA20}的添加量为15 phr时, 其缺口冲击强度可达(39.5±1.6) kJ/m².

进一步研究1-BPE_{LA20}的分子量对共混物力学性能的影响. 通过调整高真空缩聚时间(1、3和5 h), 合成了3种不同分子量的1-BPE_{LA20}, 分别命名为1-BPE_{LA20}-t1、1-BPE_{LA20}-t3和1-BPE_{LA20}-t5, 其数均分子量分别为 1.1×10^4 、 2.1×10^4 和 2.5×10^4 g/mol (图8(a)). 添加15 phr聚酯时, 随着1-BPE_{LA20}分子量的增加, 共混物的杨氏模量和断裂伸长率均呈现下降趋势(图8(b)和8(c)). 如PLA/1-BPE_{LA20}-t1的杨氏模量和断裂伸长率为(820.1±13.9) MPa和(609.5±23.5)%, 而PLA/1-BPE_{LA20}-t5的杨氏模量和断裂伸长率为(777.3±17.8)%和(428.4±33.2)%. 这应归因于提高的分子量增加了聚酯的链缠结和熔体降低, 进而导致分散相尺寸有所增加. 上述结果证明聚酯分子量会显著影响聚乳酸共混物的力学性能.

综上所述, 1-BPE_{LA20}可显著增韧PLA且赋予共混物较好的刚韧平衡, 即使低添加量(5 phr)时也能将共混物的断裂伸长率提高至320%以上, 当断裂伸长率高于600%时仍具有较高的杨氏模量保持率(77%).

为揭示PLA/1-BPE_{LA20}共混物的高韧机理, 记录了不同应变时(50%、150%、250%、400%)样条表面的宏观和微观形貌(图9). 宏观上, 随着应变的增加, 样品快速发白且均匀变细, 并没有出现明显的细颈阶段, 表明拉伸变形过程中发生了应力发白现象且没有明显的剪切变形带, 应是银纹(微裂纹)主导的增韧机制. 微观上, 应变初期(50%, 图9(a)), 样品表面出现很多亚微米级微裂纹. 这些微裂纹应主要源于分散相和连续相的巨大模量差导致的界面应力集中, 界面应力集中强迫部分玻璃态的链段沿外力方向变形并产生微裂纹. 随着应变增加至150% (图9(b)), 这些微裂纹宽度略有增加且数量显著增加, 表明微裂纹并没有快速发展为宏观裂纹而是持续发展. 这应

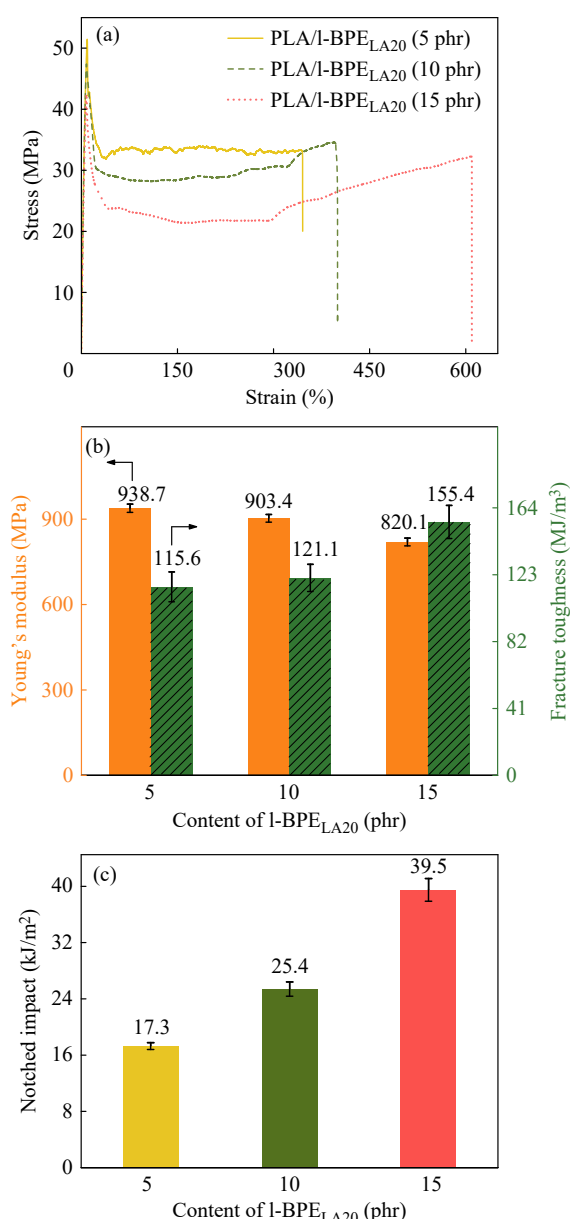


Fig. 7 (a) Stress-strain curves, (b) calculated values of Young's modulus and fracture toughness and (c) Notched impact strength of PLA/1-BPE_{LA20} blends.

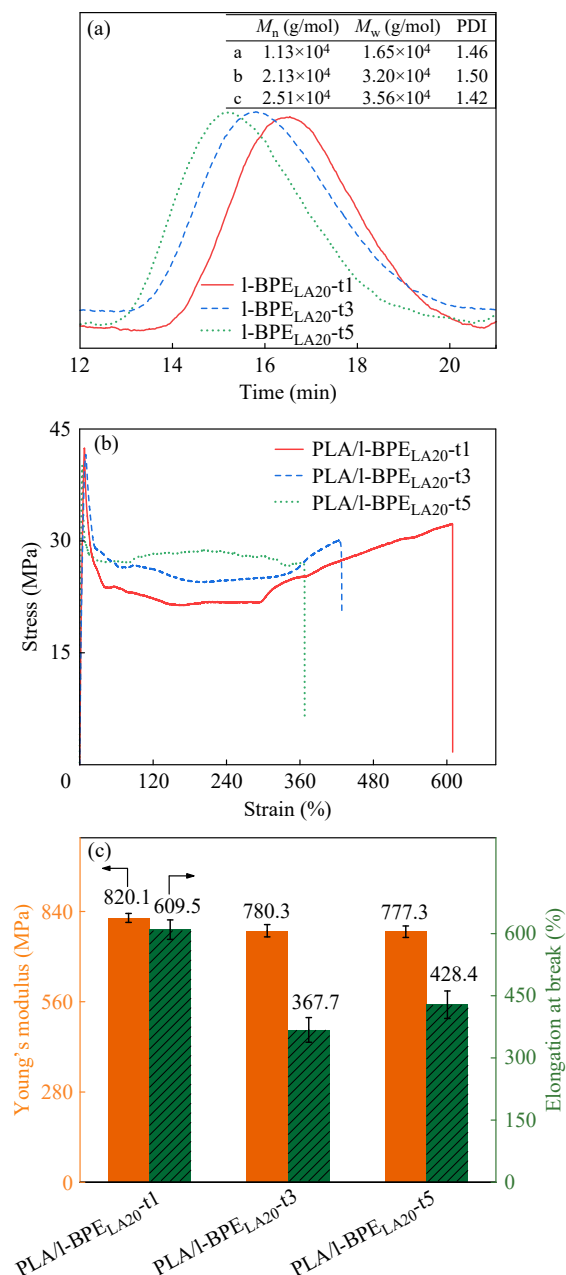


Fig. 8 (a) GPC curves of l-BPE_{LA20}-t1, l-BPE_{LA20}-t3, and l-BPE_{LA20}-t5; (b) Stress-strain curves of PLA/l-BPE_{LA20}-t1, PLA/l-BPE_{LA20}-t3, and PLA/l-BPE_{LA20}-t5 (15 phr) blends; (c) Calculated values of Young's modulus and elongation at break of PLA/l-BPE_{LA20}-t1, PLA/l-BPE_{LA20}-t3, and PLA/l-BPE_{LA20}-t5 (15 phr) blends.

源于持续变形时应力场的变化和 l-BPE_{LA20} 分散相的高柔性, 使初始微裂纹演化为大量的微裂纹而不是发展为大裂纹. 当应变达到 250% (图 9(c)), 材料表面除了大量微裂纹还出现了一些微纤化的结构, 这应源于部分基体在持续变形时取向导致的. 进入应变后期(400%, 图 9(d)), 微裂纹变得没那么明显且微纤维化结构进一步发展, 表明微

裂纹在持续变形过程中进行了融合且部分基体沿外力方向高度取向.

综上所述, l-BPE_{LA20} 对 PLA 的增韧机制主要为多重银纹机制. 基于 l-BPE_{LA20} 相的高柔性, l-BPE_{LA20} 相通过引发界面应力集中强迫玻璃态 PLA 链段运动, 引发微裂纹并促使微裂纹在持续变形时演化为大量微裂纹. 该过程可以持续耗散能量并允许 PLA 链段持续沿外力方向运动和重排, 甚至可以产生部分高度取向的微纤化结构, 最终实现 PLA 的高效增韧.

2.4 共混物的加工性能

熔体流动指数(MFI)是评价材料加工性能的重要参数, 直接关系到挤出、注塑等成型工艺的实施. 图 10 为纯 PLA 及 PLA/l-BPE_{LA20} 共混物的 MFR 测试结果. 纯 PLA 的 MFR 较低(2.48 ± 0.9) g/10min, 表明其流动性一般. 随着 l-BPE_{LA20} 的加入, 共混物的 MFR 显著增加. 当 l-BPE_{LA20} 的添加量为 15 phr 时, 共混物的 MFR 达到(12.8 ± 0.9) g/10min. 这主要是因为 l-BPE_{LA20} 为低分子量聚酯, 在高温时具有良好的流动性, 起到增塑剂的效果促进 PLA 分子链运动, 进而降低共混物熔体黏度. MFR 的提高有利于降低加工能耗、拓宽加工窗口, 提升复杂制品的成型适应性. 为验证该高韧性共混物在定制化与精细化制造中的实际应用潜力, 选取增韧效果最优的 PLA/l-BPE_{LA20} (15 phr) 共混物, 通过螺杆挤出制备直径约 1.3 mm、表面光滑的打印线材(图 11(a)), 并采用 FDM 技术成型结构复杂的螺旋桨叶模型. 如图 11(b)~11(d) 所示, 所制备的螺旋桨叶成型精度高、层间黏结良好, 无明显翘曲或开裂缺陷. 从不同角度视图可见, 制品结构完整、表面质量良好.

上述结果表明, 本研究开发的 PLA/l-BPE_{LA20} 高韧共混物具备优异的 FDM 3D 打印适应性, 其良好的熔体流动性与韧性确保了打印过程的稳定性及复杂几何结构制品的结构完整性.

2.5 降解性能

作为生物降解材料, 生物降解性能对于评估其环保特性和实际应用价值极为重要. 通过模拟堆肥环境, 评估了纯 PLA 和韧性最佳的 PLA/l-BPE_{LA20} (15 phr) 的生物降解性能. 如图 12 所示, 降解初期(7 天), 2 种材料均发生物理破裂, 纯 PLA 碎片尺寸较大, 呈 0.5~1.0 cm 的碎片, 而 PLA/l-BPE_{LA20} 共混物碎片更为细小, 尺寸小于

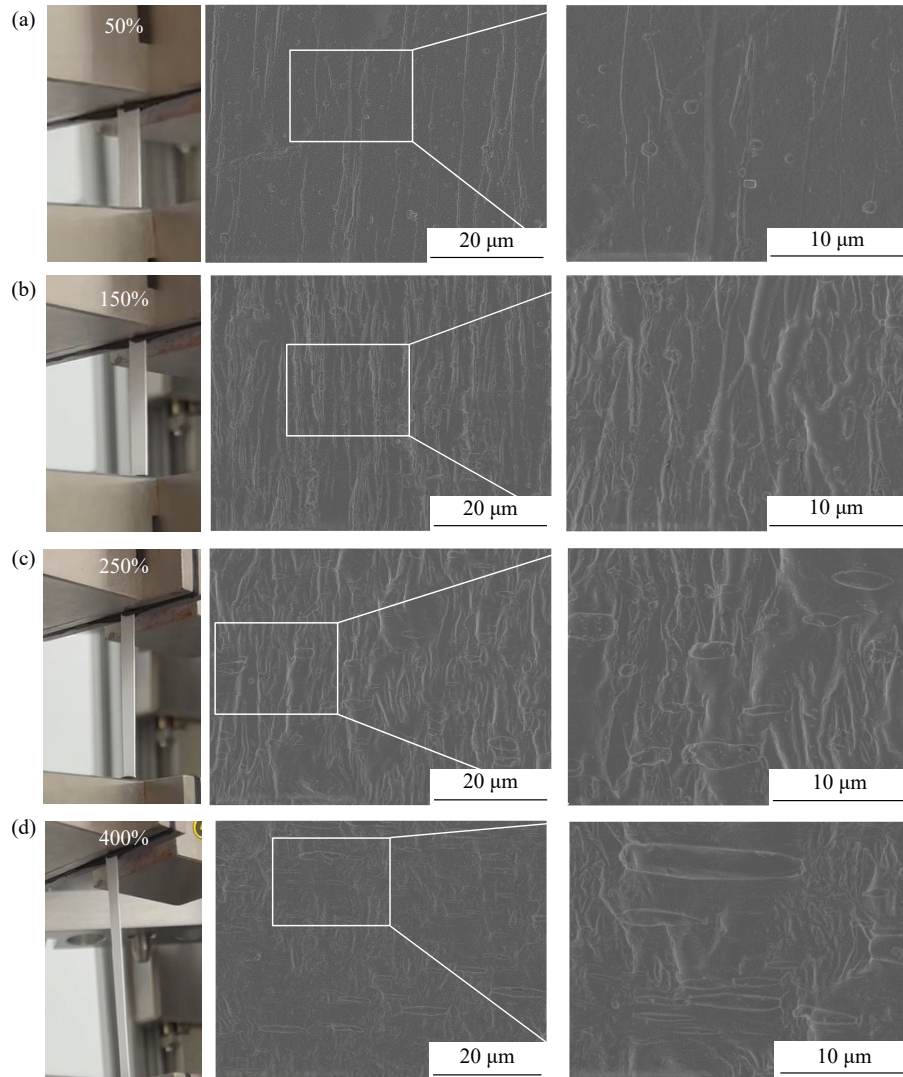


Fig. 9 SEM images of the surface of PLA/l-BPE_{LA20} (10 phr) blends stretched to (a) 50%, (b) 150%, (c) 250%, and (d) 400% strains.

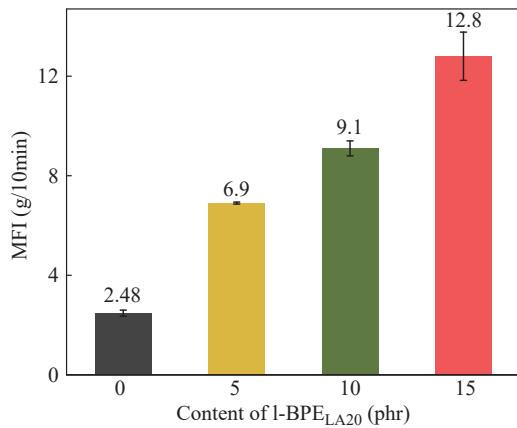


Fig. 10 MFI (melt flow index) of PLA and PLA/l-BPE_{LA20} blends.

0.2 cm 且分散均匀. 降解中期(14天), 2个样品的残留物均呈毫米级, 但 PLA/l-BPE_{LA20} 残留物的

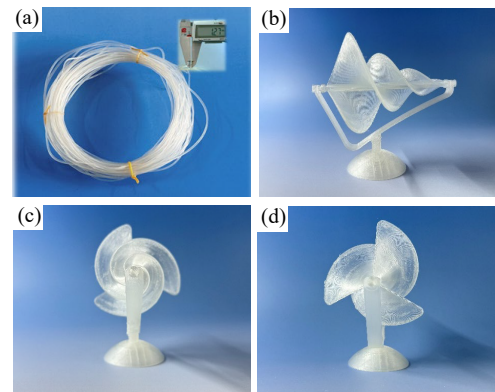


Fig. 11 (a) Images of extruded filament of PLA/l-BPE_{LA20} (15 phr) blends; (b-d) Images of propeller blades 3D-printed from PLA/l-BPE_{LA20} (15 phr) filaments.

尺寸明显更小. 降解后期(30天), 纯 PLA 样品仍有 0.2 cm 大小的碎片残留, 而 PLA/l-BPE_{LA20} 仅

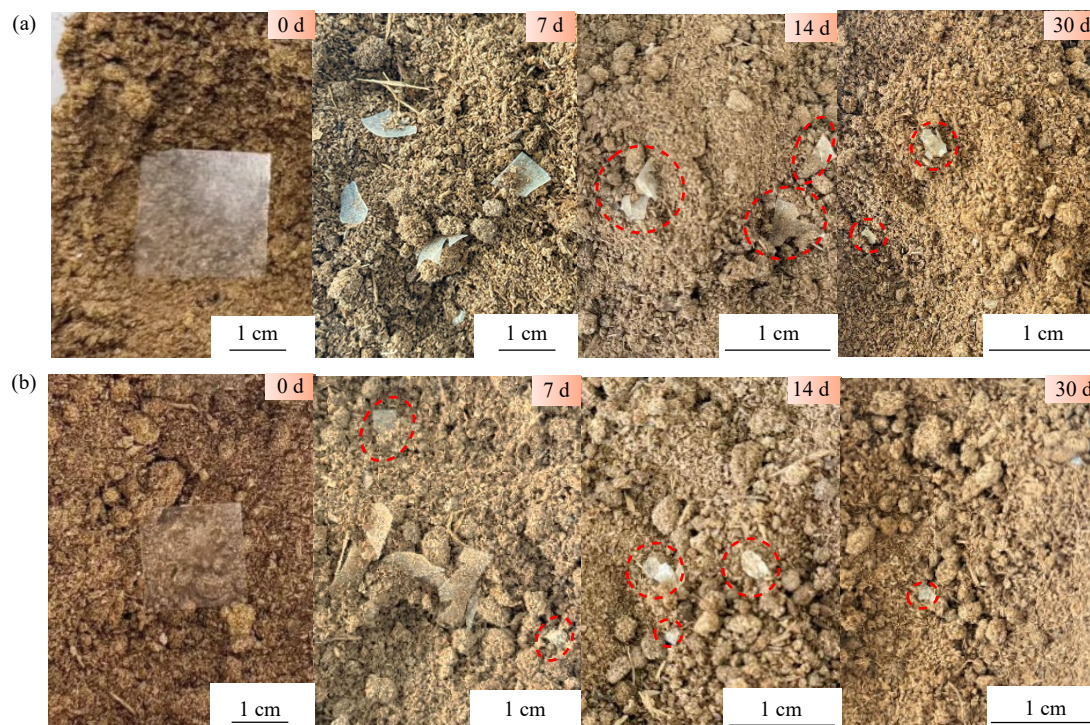


Fig. 12 Photographs of (a) PLA and (b) PLA/l-BPE_{LA20} (15 phr) after different days of compost degradation.

存零星残留物. 上述结果表明, l-BPE_{LA20}的加入显著加速了PLA的生物降解进程.

通常认为PLA的生物降解过程包括化学水解和微生物同化2个阶段, 且分子量高时以化学水解为主. l-BPE_{LA20}加速PLA生物降解的机理可以下两方面理解. 首先, 低分子量的l-BPE_{LA20}具有远高于PLA的端羟基含量且增加了PLA的链段运动能力, 有利于水分子对材料的渗入和对酯键的攻击, 从而加速了化学水解这一限速步骤. 其次, l-BPE_{LA20}的低分子量使其轻度水解后即可发生微生物同化, 生成二氧化碳和水并产生孔洞, 这一局部侵蚀为水分、酶和微生物进入材料内部提供了更多通道, 引发由表及里的协同作用, 最终在宏观上表现为更快速降解过程.

3 结论

设计了一系列含LA单元的生物基聚酯l-BPE_{LA_n}, 通过热塑加工成功制备了全生物基、高韧且可快速生物降解的PLA/l-BPE_{LA_n}共混物. l-BPE_{LA_n}是一种低分子量($1.1 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^4$ g/mol)、

低 T_g (< -48 °C)且与PLA部分相容的生物基聚酯. 低 T_g 和LA单元使l-BPE_{LA_n}具有优异的柔性和适中的分散, 可通过多重银纹机制高效增韧PLA. 当l-BPE_{LA20}添加量为15 phr时, 共混物的断裂伸长率达(609.5 ± 23.5)%, 较纯PLA提高约75倍, 缺口冲击强度达(39.5 ± 1.6) kJ/m². 低分子量使l-BPE_{LA_n}具有优异的高温流动性, 赋予共混物优异的热塑加工和3D打印特性. 当l-BPE_{LA20}添加量为15 phr时, 共混物的MFR可达12.8 g/10min, 且可通过FDM 3D打印复杂结构. 此外, 低分子量还使l-BPE_{LA_n}可加速PLA的水解, 其主要机制为协同加速化学水解和微生物同化阶段. 模拟堆肥降解实验表明, PLA/l-BPE_{LA20}共混物在30天内接近完全降解, 而纯PLA仍有明显碎片残留. 本研究通过聚酯结构调控, 将其设计为兼具增韧、优化加工性能和加速生物降解性能的全生物基多功能单元, 为全生物基、高韧性且可快速生物降解的PLA材料的制备提供一种新的研究思路, 将助力环境友好PLA材料的实际应用.

REFERENCES

- 1 Zhu, M. Y.; Lligadas, G.; Hatton, F. L.; Miyake, G.; Buchard, A. Introduction to "Make polymers sustainable, why and how?". *Green Chem.*, **2026**, 28(1), 17–20.

- 2 O'Dea, R. M.; Willie, J. A.; Epps, T. H. III. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: polymers from lignocellulosic biomass. current challenges and future opportunities. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(4), 476–493.
- 3 梁孝林, 闻杰, 杨雯迪, 刘文毅, 施冬健, 陈明清. PLA/Lignin-g-polyester生物基复合材料的制备及聚酯链段结构对性能的影响研究. *高分子学报*, **2019**, 50(2), 147–159.
- 4 朱建, 陈慧, 卢凯, 刘宏生, 余龙. 淀粉基生物可降解材料的研究新进展. *高分子学报*, **2020**, 51(9), 983–995.
- 5 Reshma, C. S.; Remya, S.; Bindu, J. A review of exploring the synthesis, properties, and diverse applications of poly lactic acid with a focus on food packaging application. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 283, 137905.
- 6 Ji, R. R.; Mo, F.; Liang, L. W.; Tian, C.; Dong, S. X.; Deng, C.; Wu, H.; Zhou, L.; Zhao, X. P. Biodegradable polylactic acid (PLA) copolymer materials: structural design, synthesis strategy, the relationship between structure and performance, industrial application. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 524, 169602.
- 7 Mou, L. Y.; Li, J. L.; Lu, Y.; Li, G. P.; Li, J. Polylactic acid: a future universal biobased polymer with multifunctional performance: from monomer synthesis, and processing to applications: a review. *J. Hazard. Mater. Adv.*, **2025**, 18, 100757.
- 8 Matumba, K. I.; Mokhena, T. C.; Ojijo, V.; Sadiku, E. R.; Ray, S. S. Morphological characteristics, properties, and applications of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends and their composites: a review. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309(8), 2400056.
- 9 Park, Y.; Lee, J. Comparison of recently developed toughening strategies for polylactic acid blends. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2023**, 125, 50–57.
- 10 Shahroodi, Z.; Momeni, V.; Moshkriz, A.; Rajabifar, N.; Darvishi, R. Mechanical and morphological perspectives on PLA-based thermoplastic vulcanizates (TPVs): a brief review. *Macromol. Mater. Eng.*, **2025**, 310(2), 2400209.
- 11 Jiang, M. F.; Qin, J. C.; Liu, J. W.; Deng, Z. Y.; Zou, H.; Qiu, B. W. Progress in toughening and functionalizing poly(lactic acid) composites with two-dimensional layered nanomaterials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(28), 39900–39924.
- 12 Shahdan, D.; Rosli, N. A.; Chen, R. S.; Ahmad, S.; Gan, S. Strategies for strengthening toughened poly(lactic acid) blend via natural reinforcement with enhanced biodegradability: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 251, 126214.
- 13 De Bruyne, A.; Gómez, K. C.; O'Rourke, G.; Denayer, M.; Vekeman, J.; De Proft, F.; Stuyck, W.; Leinders, J.; Van Puyvelde, P.; De Vos, D. New tricarboxylate plasticizers for use in polylactic acid: synthesis, thermal behavior, mechanical properties and durability. *J. Polym. Environ.*, **2024**, 32(9), 4483–4495.
- 14 Dunbar, M. M.; Stolp, L. J.; Kodali, D. R. Soybean oil fatty acid alkyl ester estolides to enhance the functionality of poly(lactic) acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2025**, 102(5), 855–869.
- 15 Li, X.; Wang, X. Y.; Liu, Y. F.; Zhang, X. H.; Huang, J.; Li, T.; Wang, Y.; Wang, S. B.; Dong, W. F. Achieving balanced stiffness and toughness of plasticized polymer via integrating plasticization and stress concentration-induced plastic deformation. *Polymer*, **2025**, 332, 128588.
- 16 Xing, C.; Matuana, L. M. Epoxidized soybean oil-plasticized poly(lactic acid) films performance as impacted by storage. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(12), 43201.
- 17 Yang, R.; Cai, C. Y.; Chen, Z. F.; Zou, G. X.; Li, J. C. The effect of dynamic vulcanization on the morphology and biodegradability of super toughened poly(lactic acid)/unsaturated poly(ether-ester) blends. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 253, 126790.
- 18 Yang, R.; Cao, H. W.; Zhang, P. L.; Chen, L.; Zou, G. X.; Zhang, X.; Li, J. C. Highly toughened and heat-resistant poly(lactic acid) with balanced strength using an unsaturated liquid crystalline polyester via dynamic vulcanization. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(1), 299–309.
- 19 Kaewpea, S.; Touncharoensri, N.; Pinthong, T.; Suttaphakdee, P.; Boupan, M.; Boonmee, T.; Ross, G.; Jantanasakulwong, K.; Rachtanapun, P.; Mahasaranon, S.; Mikeš, P.; Ross, S. Impact of structural differences between PCL and PBS on the performance and characteristics of PLA/PCL/CAB and PLA/PBS/CAB melted-ternary blends with hemp hurd as a sustainable green filler. *Polym. Eng. Sci.*, **2025**, 65(8), 3975–3987.
- 20 夏明凤, 杨月, 付国良, 吴宁晶. 高性能超韧聚乳酸共混物的研究进展. *高分子材料科学与工程*, **2018**, 34(10), 178–183.
- 21 吴正贵, 董新一, 东为富. 环氧化淀粉基核壳纳米粒子增韧聚乳酸的研究. *高分子学报*, **2021**, 52(7), 734–740.
- 22 Leroy, A.; Pinese, C.; Bony, C.; Garric, X.; Noël, D.; Nottelet, B.; Coudane, J. Investigation on the properties of linear PLA-ploxamer and star PLA-ploxamine copolymers for temporary biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, **2013**, 33(7), 4133–4139.

- 23 Kwon, M. K.; Lee, Y. J.; Lee, S. G.; Kim, S. G.; Lee, S. J. Synthesis of block copolymers through melt polymerization for compatibilizing PLA/PBAT blends. *J. Polym. Environ.*, **2025**, 33(12), 5163–5179.
- 24 Wi, J.; Choi, J.; Lee, S. H. PLA-based biodegradable polymer from synthesis to the application. *Polymers*, **2026**, 18(1), 121.
- 25 Rodríguez Hernández, B.; Lieske, A. Widening the application range of PLA-based thermoplastic materials through the synthesis of PLA-polyether block copolymers: thermal, tensile, and rheological properties. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309(3), 2300309.
- 26 Mazidi, M. M.; Arezoumand, S.; Zare, L. Research progress in fully biorenewable tough blends of polylactide and green plasticizers. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 279, 135345.
- 27 Huang, N. K.; Wang, F.; Zhang, R. H.; Cao, Z. L.; Sun, W.; Ma, Y. T.; Tan, J. H.; Zhu, X. B. Biodegradable hydrogenated dimer acid-based plasticizers for PLA with excellent plasticization, thermal stability and gas resistance. *Molecules*, **2024**, 29(11), 2526.
- 28 Sun, S. Y.; Weng, Y. X.; Zhang, C. L. Recent advancements in bio-based plasticizers for polylactic acid (PLA): a review. *Polym. Test.*, **2024**, 140, 108603.
- 29 Pinaeva, L. G.; Noskov, A. S. Biodegradable biopolymers: Real impact to environment pollution. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 947, 174445.
- 30 张洁, 吴德峰, 周卫东, 张明. 聚乳酸/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混物的形态与黏弹行为. *高分子学报*, **2011**, (2), 139–144.
- 31 Patwa, R.; Kumar, A.; Katiyar, V. Crystallization kinetics, morphology, and hydrolytic degradation of novel bio-based poly(lactic acid)/crystalline silk nano-discs nanobiocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(33), 46590.

Research Article

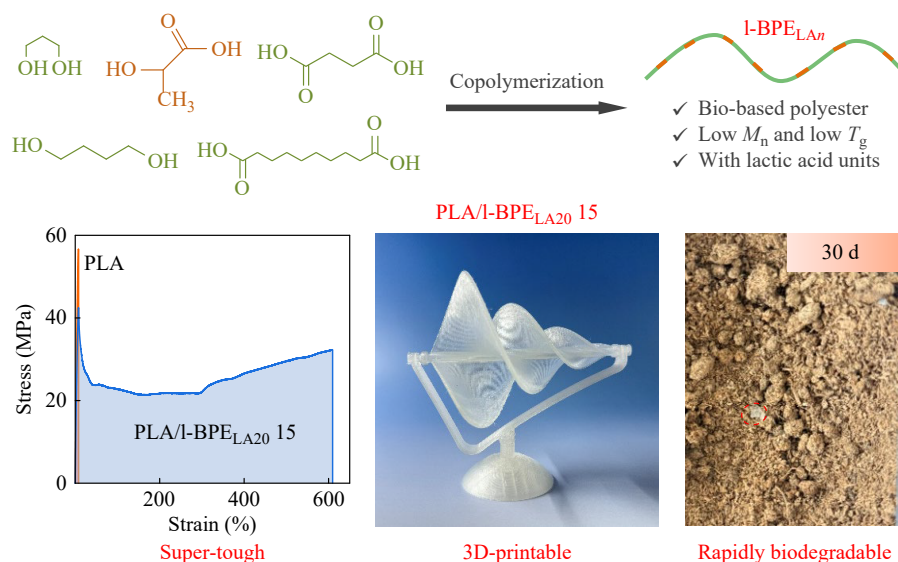
Study on Toughening Poly(lactic acid) with Flexible Bio-based Polyester Containing Lactic Acid Units

Wen-xing Lv¹, Zhi-lin Ou¹, Yi Su², Jing Huang¹, Ting Li¹, Shi-bo Wang¹, Xu-hui Zhang^{1*}, Wei-fu Dong¹

(¹School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(²Jiangsu Zhongjin Medicinal Packaging Co., Ltd., Lianyungang 222047)

Abstract Poly(lactic acid) (PLA) has attracted extensive attention owing to its renewable raw materials, biodegradability and many other advantages. However, its poor toughness severely limits its practical application.



* Corresponding author: Xu-hui Zhang, E-mail: xuhuizhang@jiangnan.edu.cn

Traditional toughening methods suffer from problems such as the introduction of petroleum-based components, low toughening efficiency, or deteriorated biodegradability. In this study, a bio-based polyester l-BPE_{LA_n} containing lactic acid units, with low glass transition temperature (T_g) and low molecular weight, was designed and synthesized. PLA/l-BPE_{LA_n} blends were prepared *via* melt blending, and the structure, mechanical properties, processing properties and degradation behavior of the PLA blends were systematically investigated. The results showed that the blend with 15 phr l-BPE_{LA20} exhibited an elongation at break of $(609.5 \pm 23.5)\%$ and a notched impact strength of $(39.5 \pm 1.6) \text{ kJ/m}^2$, achieving super-tough modification of PLA. The toughening mechanism was attributed to the multiple microcracking mechanism induced by l-BPE_{LA20}. Meanwhile, the melt flow rate of the blend reached 12.8 g/10min, enabling 3D printing into products with complex structures. Simulated composting degradation tests revealed that the blend was almost completely degraded within 30 days, while obvious residues remained for neat PLA. This study provides a novel strategy for developing fully bio-based, high-toughness and rapidly degradable PLA materials, which will promote the practical application of environmentally friendly PLA materials.

Keywords Poly(lactic acid); Bio-based polyester; Toughening; Rapid degradation; 3D printing