

界面增容剂对丁腈橡胶增韧聚乳酸体系性能的影响*

王利平 侯家瑞 段咏欣** 张建明

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘 要 用丁腈橡胶(NBR)增韧聚乳酸(PLLA),并分别以马来酸酐(MAH)、过氧化二异丙苯(DCP)以及两者并用做界面增容剂来提高聚乳酸与丁腈胶的相容性.研究发现,当单独以 DCP 为界面相容剂时,体系的物理机械性能最优,与纯的 PLLA 相比,断裂伸长率提高了 60 多倍,冲击强度提高了 5 倍,且此方法简单易操作.为进一步理解丁腈橡胶增韧聚乳酸的机理,采用偏光显微镜和透射电镜对所制样品的形貌进行了观察,实验发现,3 种体系中,PLLA/NBR/DCP 体系的橡胶分散相尺寸小而均一,且分散均匀,两相之间相界面模糊,相容性较好.另外,在该体系中,PLLA 的结晶尺寸小且分布均匀.以上各因素使得其韧性得到了提高.而该体系中 PLLA 较快的结晶速率还有利于提高制品结构与性能的稳定性.基于所得到的物理机械性能与体系形态结构的结果,对不同增容剂在 NBR 增韧 PLLA 体系中的作用机理进行了探讨.

关键词 聚乳酸, 结晶, 丁腈橡胶, 增韧, 界面增容剂

聚乳酸(PLLA)作为一种生物塑料,具有较高的强度与模量,有望替代石油基聚合物^[1,2].但其韧性差,抗冲击性能差,结晶缓慢,为了提高其韧性,拓宽使用范围,近些年来基于其改性的工作开展得如火如荼^[3].相对于合成新的生物可降解材料以得到优异的性能,采用熔融共混对 PLLA 增韧的方法更加经济方便.针对聚乳酸的增韧改性工作,目前的重点主要集中在使用具有生物相容性的高聚物进行增韧^[4,5],主要的增韧剂有脂肪族聚酯(如聚己内酯^[6]、聚丁二酸丁二醇酯^[7]、聚碳酸丙烯酯^[8]),脂肪族-芳香族共聚物(如聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯^[9]),弹性体及橡胶(如热塑性聚氨酯^[10]、生物可降解性聚酰胺弹性体^[11]、超支化聚合物^[12])等.但生物相容性聚合物一方面由于原料来源有限、价格昂贵,另一方面在增韧 PLLA 时又需较大的添加量,不仅提高了成本,且大大降低了其强度.因此,为了得到较好的增韧效果,使用较小比例的橡胶或弹性体增韧,不仅可以保留体系较高的强度、降低成本,还可以最大限度的保留 PLLA 的生物可降解性,减少对资源的浪费及环境的污染.

Ishida^[13]用 4 种不同的橡胶来增韧聚乳酸,结果发现仅在使用丁腈橡胶(NBR)增韧时,共混

体系可以获得韧性,但关于其增韧的机理及进一步增加两者相容性的工作却鲜见报道. NBR 作为一种通用橡胶,价格低廉,除具有较好的物理机械性能外,还有优异的耐水性、耐磨性、耐热性、耐老化等性能^[14],且 PLLA、NBR 两者溶解度参数相近,具有一定的相容性,所以使用 NBR 对 PLLA 增韧有一定的实用价值.

虽然 NBR 与 PLLA 有一定相容性,但众所周知,极少有高分子材料能达到真正热力学相容,而两组份间的相容性是共混体系性能提高的关键因素.因此,有必要加入界面相容剂来进一步提高 NBR 增韧 PLLA 体系的性能.目前以 DCP 为增容剂对 PLLA 进行增韧改性的工作屡见不鲜^[15-18],并且也有很多工作^[18,19]以 DCP 为引发剂,引发 MAH 接枝 PLLA 做增容剂.但关于 DCP 增容的作用机理尚未有统一明确的认识,且对于增容后共混体系力学性能的提高大多只注重和讨论拉伸韧性或冲击韧性,鲜有工作能同时兼顾拉伸韧性与冲击韧性的提高.因此,本文以 NBR 来增韧 PLLA,为进一步提高两者的相容性,在体系中使用过氧化二异丙苯(DCP)、马来酸酐(MAH)及二者并用^[20]做增容剂,以一种经济、易于操作的方法取得了较为明显的增韧效果.为了进一步探讨

* 2013-11-12 收稿,2014-01-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074063)、山东省教育厅山东省高等学校科技计划(项目号 J09LB02)和山东省泰山学者建设工程(项目号 tshw20110510)资助.

** 通讯联系人, E-mail: dyx@qust.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13401

共混体系的增韧机理,采用透射电子显微镜 (TEM)、偏光显微镜 (POM) 及示差扫描量热仪 (DSC) 对体系的微观形态及共混体系中 PLLA 的结晶性能进行了研究,讨论了共混体系拉伸韧性及冲击韧性的影响因素,探讨了 DCP 在该体系中的作用机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乳酸 (PLLA), 2003D, Nature Works; 丁腈橡胶 (NBR), 卡兰纳 4450F, Lanxess 公司提供. 过氧化二异丙苯 (DCP), 国药集团化学试剂有限公司. 马来酸酐 (MAH), 分析纯, 中国天津市巴斯夫化工。

1.2 样品制备

首先将 NBR 造粒, 然后取 22 g 与 198 g 的 PLLA 粒料进行掺混, 加入到 160 ℃ 的哈克转矩流变仪中共混, 扭矩平衡后分别加入不同质量的 MAH、DCP 或两者的共混物. 最后将密炼之后的薄片放于 170 ℃ 的平板硫化机中, 分别热压成 1 mm 和 4 mm 的片材, 用于拉伸与冲击性能测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 拉伸性能测试

使用德国 ZWICK 拉力机, 试样尺寸为 75 mm × 4 mm × 0.8 mm, 拉伸速率为 20 mm/min。

1.3.2 冲击性能测试

使用台湾高铁生产的悬臂梁冲击试验机进行缺口冲击测试, 按照 GB/T 1843-1996 进行。

1.3.3 POM 测试

将共混物的薄膜置于 Linkam 热台的样品室中, 快速升温到 200 ℃, 恒温 2 min, 去除热历史, 然后以 50 K/min 的速度降温到 120 ℃, 采用

Bruker Hyperion 1000/2000 型偏光显微镜原位观察各共混物在 120 ℃ 等温结晶 60 min 后的晶体形态。

1.3.4 DSC 测试

采用美国 TA 公司 Q20 型差示扫描量热仪在 N₂ 氛围下进行测试. 取 5 ~ 10 mg 左右样品置于 Al₂O₃ 坩埚中, 首先将样品在 20 ℃ 平衡 2 min, 以 50 K/min 的速率升温到 200 ℃, 恒温 2 min 去掉热历史, 再以 50 K/min 的速率降温到 120 ℃, 进行等温结晶测试。

1.3.5 TEM 测试

-80 ℃ 冷冻超薄切片, 制得厚度约为 100 nm 的样品, 使用 OsO₄ 染色 30 min, 冲洗 3 次之后使用 JEM 2100 型透射电子显微镜进行观察。

2 结果与讨论

2.1 物理机械性能

共混体系中, 各组分间相容性的差异对其物理机械性能有着重要影响. 首先, 使用不同含量的 DCP 对共混体系进行增容, 图 1 (a) 所示为 DCP 用量对共混体系的物理机械性能的影响。

由图 1 可以看出, 当 DCP 的用量为 0.1 g (相当于 PLLA 质量的 0.05%) 时, 冲击强度出现最大值, 拉伸强度和断裂伸长率也接近最大值, 共混体系的综合性能最好. 而继续增加 DCP 的用量, 体系的拉伸强度变化不大, 而冲击强度与断裂伸长率均出现了下降的趋势. 这与文献中^[21]的报道是一致的. 这是由于加入过多的 DCP 时, 黏度过大, 在混炼的过程中 NBR 的颗粒不易破碎, 使得 NBR 过度交联, 反而不利于分散相的较好分散, 更不利于其与 PLLA 相形成较好的界面层。

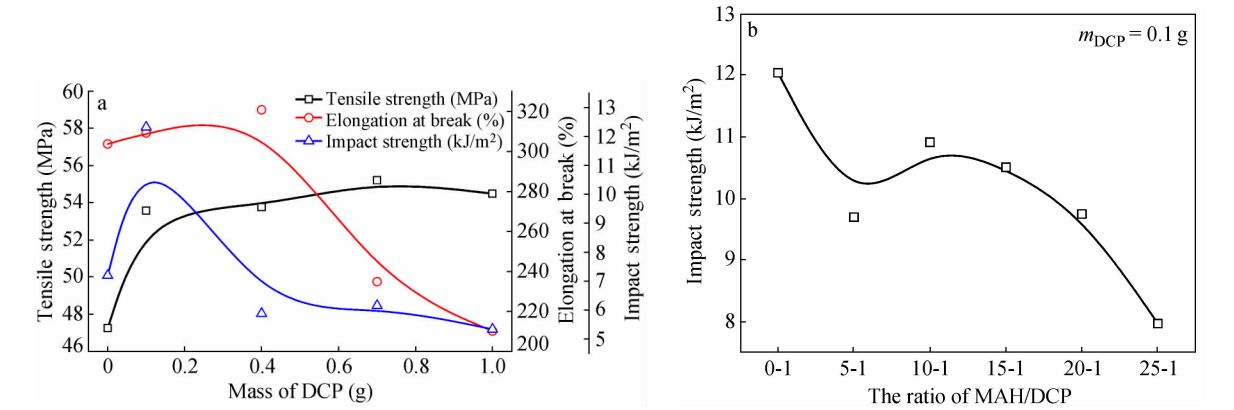


Fig. 1 (a) The physical properties of the NBR toughening PLLA system with the different DCP mass; (b) The effect on impact strength as a function of different ratios of MAH/DCP ($m_{\text{DCP}} = 0.1 \text{ g}$)

为了进一步提高共混体系的性能,我们向体系中加入不同质量的 MAH,以 0.1 g (PLLA 含量的 0.05%) 的 DCP 为引发剂,引发 MAH 接枝 PLLA 来增加 PLLA 及 NBR 两相间的相容性,以期得到更好的增韧效果. 研究发现,MAH 的加入对体系的拉伸强度和断裂伸长率没有明显影响,并且所有拉伸试样在拉伸过程中工作区均能完全扩展形成细颈(图中数据未给出). 图 1(b) 所示为不同比例 MAH/DCP 的加入对体系冲击强度的影响. 从图中可以看出,加入 MAH 使体系的冲击强度下降,并且当 MAH 用量超过 1 g (MAH/DCP 用量比为 10:1) 时,加入的 MAH 越多,下降的幅度越大. 以 MAH/DCP 并用对体系进行增容,其冲击韧性均不如只加入 DCP 的体系.

为了全面评价增韧体系中不同组份的作用,我们对单独使用 0.1 g DCP、1 g MAH 及用量比为 1/0.1 的 MAH/DCP 并用体系及纯 PLLA、PLLA/NBR 体系的拉伸行为及冲击强度的结果进行了分析,如图 2 所示. 图 2(a) 为各体系的应力-应变曲线,图 2(b) 为各种体系的缺口冲击强度.

由图 2(a) 可以看出,纯 PLLA 的拉伸行为呈现典型的脆性断裂. 而加入 NBR 及两者的相容剂后,共混体系的拉伸行为出现屈服,有相当明显的冷拉现象,为典型的韧性断裂^[22],断裂伸长率较纯 PLLA 有明显提高. 同时加入 NBR 及增容剂的体系与 PLLA/NBR 体系的拉伸行为基本相同,但出现更为明显的应变硬化现象,另外,增容剂的加入使体系的拉伸强度与断裂伸长率都有所升高,这是由于所有含有 NBR 及增容剂的体系在拉伸过程中,整个工作区域都发生冷拉^[23],形成完整的细颈,继续拉伸时,细颈区域延伸到拉伸样条的工作区之外的夹持部位,该区域试样截面积的增加使得工作区的拉伸应力进一步增大,从而导致了试样的断裂.

由图 2(b) 可以看到,增容剂的加入也使得体系的冲击强度提高,其中只加入 DCP 的体系较纯 PLLA 体系冲击强度提高了 5 倍,相比只加入 NBR 的体系提高了 1 倍,而加入 MAH 及 MAH/DCP 体系的冲击强度与 PLLA/NBR 体系相比只有很小幅度的提高. 即加入 DCP 可以使得 NBR 更好的发挥增韧作用.

2.2 NBR 增韧 PLLA 体系的形态

2.2.1 POM 观察结果

高分子链的结构决定了聚合物的基本性能特

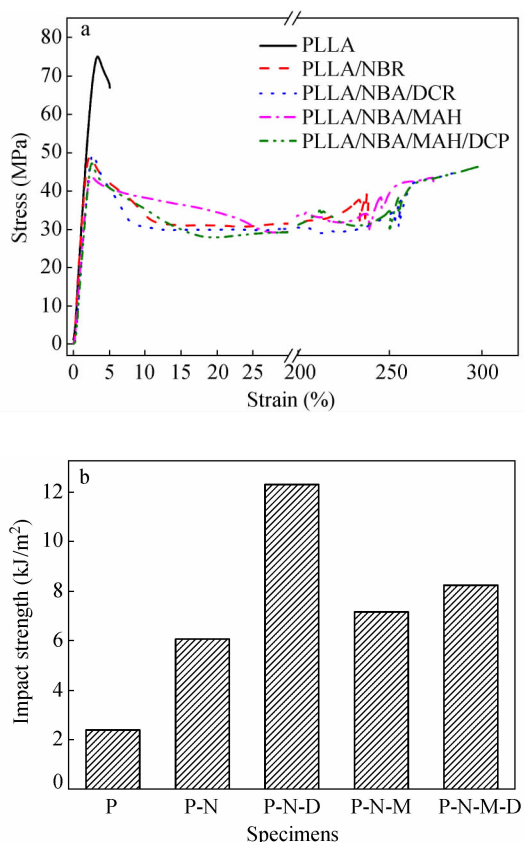


Fig. 2 (a) The stress-strain curves and (b) impact strength of NBR toughening PLLA with and without compatibilizer, and pure PLLA

点,而凝聚态结构,包括结晶形态及相态结构与材料的宏观机械性能有着直接的关系^[24]. 因此,为了探讨本体系凝聚态结构与材料性能的关系以及 NBR 增韧 PLLA 的机理,我们采用 POM 观察了以上 4 种 NBR 增韧 PLLA 体系的等温结晶形态. 图 3 为 4 种共混体系在 120 °C 等温结晶 60 min 后的偏光显微镜照片.

图 3 中,(a) 图为只加入增韧剂 NBR 的体系的结晶形态图,从中可以看到基体 PLLA 的晶体尺寸为 150 μm 左右,具有明显黑十字消光的球晶形态;(b) 图为加入增容剂 DCP 的结晶形态图,可以看到基体 PLLA 的结晶形态为大量的呈现 5 μm 左右的均匀细碎晶体,这就有利于体系韧性特别是冲击韧性的大幅提高. (c) 图为加入增容剂 MAH 的结晶形态图,从图中可以看到,体系中出现了尺寸与图 3(a) 中尺寸相当而数量更多的球晶形态,但球晶的双折射现象不如未加增容剂体系的明显,PLLA 的球晶内部存在较多的 PLLA 非晶部分或 NBR 橡胶相,因此该体系的强度与韧性应优于未加增容剂的体系而低于加 DCP 的体

系^[15],这一推断与上一部分的机械性能数据相一致.图 3(d)为加入 MAH/DCP 的并用体系,从中可以看到 PLLA 基体的结晶尺寸为 100 μm ,介于 DCP 和 MAH 为相容剂的两体系之间,有些区域形成了球晶,可以看到黑十字消光现象,但更多的区域形成的是完善程度较低的多晶聚集体,即两相之间的混合更为均匀^[15].这可能是由于 MAH 在 DCP 的作用下与 PLLA 发生了接枝反应,由于反应效率较低,剩余的 MAH 和 DCP 作为成核剂,故其晶体数量多于图 3(a),而少于图 3(b)和

3(c),由此使得该体系的增韧效果介于 DCP、MAH 两种增容体系之间.反应后生成的部分接枝产物分散在体系中,会破坏聚乳酸分子链的规整性,从而阻碍了球晶的生长.另外,在对以上各体系的结晶过程进行原位观察时发现,PLLA/NBR/DCP 体系中的 PLLA 晶体在最短时间内就长满了整个视野,其次为 PLLA/NBR/MAH/DCP 体系,以上两个体系较快的结晶速率有利于制品性能稳定性的提高^[25].而 PLLA/NBR 与 PLLA/NBR/MAH 体系中球晶的生长速率较慢.

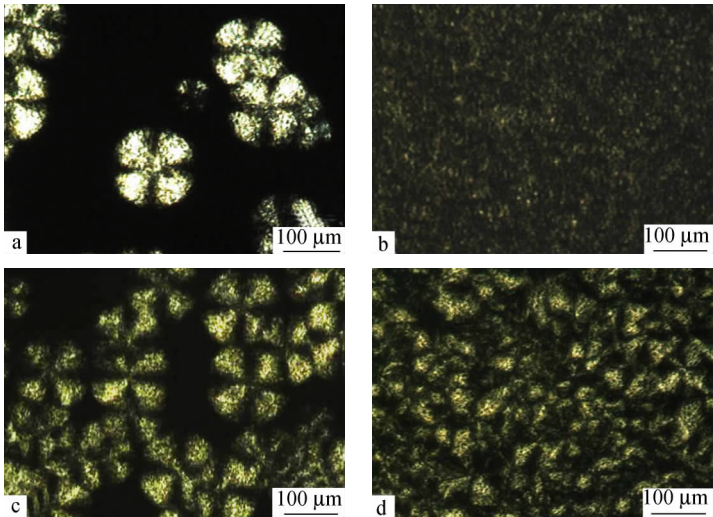


Fig. 3 Optical micrographs of (a) PLLA/NBR, (b) PLLA/NBR/DCP, (c) PLLA/NBR/MAH/DCP and (d) PLLA/NBR/MAH/DCP blends prepared by melting 2 min at 200 $^{\circ}\text{C}$ and then isothermally crystallized at 120 $^{\circ}\text{C}$

综上,加入 DCP 的体系相对于其他两个体系来说,PLLA 结晶形成的晶粒尺寸最小且分布均匀,结晶速率快.从增韧的角度来说,尺寸小且分布均匀的晶态结构更有利于韧性的提高^[13],而较快的结晶速率则可提高制品结构与性能的稳定性.另一方面,共混体系晶粒细化及均匀分散说明共混体系的相容性得到了提高,这也是该体系韧

性得以提高的一个重要方面^[26].

2.2.2 TEM 观察结果

为了进一步理解 NBR 增韧 PLLA 体系的增韧机理及探讨增容剂对增韧效果的影响,我们采用 TEM 对各体系的相态结构进行了更为细致的观察.3 种共混体系的形貌如图 4 所示,图中深色部分为 NBR 颗粒.

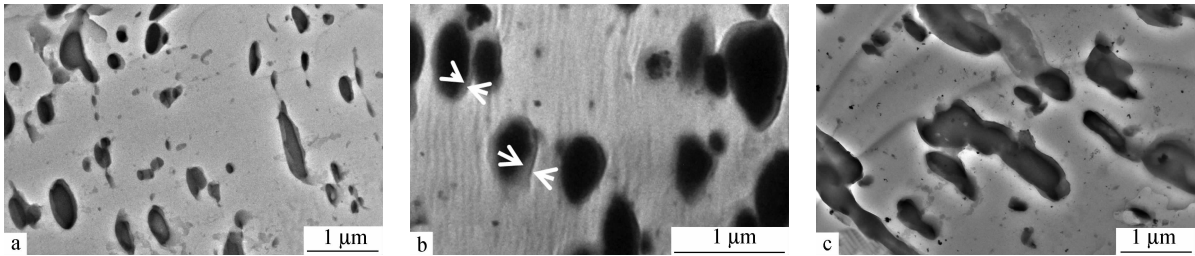


Fig. 4 The TEM micrographs of (a) PLLA/NBR, (b) PLLA/NBR/DCP and (c) PLLA/NBR/MAH/DCP

由图 4 可以看到,(a)、(c)2 张图中分散相大多呈现具有一定长径比的棒状颗粒,这是共混体

系受到开炼机的剪切力发生形变取向的结果.图 4(a)的 PLLA/NBR 体系中,NBR 分散相的粒径

大约分布在 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 之间, 粒径分布较宽, 有的呈棒状分散, 有的呈现较小的球状颗粒, 且 NBR 与 PLLA 间的相界面清晰, 即二者的相容性较差. 图 4(c) 的 PLLA/NBR/MAH/DCP 体系中, 多数 NBR 分散相呈现出长径比较大的棒状形态, 长度在 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 部分区域甚至出现了团聚的现象, 另外还可看到有许多小的球形颗粒分布, 且分散相与基体间的界面清晰, 相容性不好, 不利于冲击韧性的提高^[27]. 图 4(b) 图中 PLLA/NBR/DCP 体系中分散相呈现直径约 $500 \mu\text{m}$ 左右的椭球状, 分布较均匀, 这可能是 DCP 的存在使 NBR 交联, 共混体系在开炼机的剪切力作用下发生形变取向的结果. 交联密度的不同会引起 NBR 弹性的变化^[28], 由不同含量 DCP 对共混体系性能的影响可以看到, 当 DCP 用量为 0.1 g (相当于 PLLA 质量的 0.05%) 时, 体系可以获得较好的物理机械性能, 而当继续增加 DCP 用量时, NBR 的交联密度增大, 这反而不利于体系性能的提高, 这就说明适当的 NBR 交联密度可使体系获得较好的性能, 而 NBR 的过度交联反而会使得体系性能下降. 关于交联密度与体系冲击性能的关系, 由于篇幅所限, 在此不作过多论述, 我们将在后续的工作中深入讨论. 一定交联程度的 NBR 颗粒由于具有更好的弹性, 当剪切力消失后可以自行恢复大部分形变. 因此, 椭球状的分散相形态一方面证明了分散相 NBR 的交联, 另一方面也可以阻止形变过程中银纹的扩散, 从而很好地起到终止银纹的作用^[29]. 另外, 基体 PLLA 与分散相 NBR 间界面模糊^[30], 存在一个厚度 50 nm 左右的过渡层, 说明 NBR 与 PLLA 之间相容性变好, 界面黏合力较大. 以上因素均对共混体系冲击强度的提高起到了重要作用.

2.3 DSC 分析

为了更加系统地研究共混体系的结晶性能, 以及验证 POM 下观察到的实验结果, 本文使用相同的结晶条件在 120°C 下对 PLLA/NBR 体系及使用不同增容剂的 3 种体系做了等温结晶的 DSC 测试, 测试结果如图 5 所示.

由图 5(a) 可以看出, 在 120°C 等温过程中, NBR 增韧 PLLA 的各个体系均出现了明显的结晶放热峰, 按出峰所需时间由短到长的顺序排列依次为 PLLA/NBR/DCP、PLLA/NBR/MAH/DCP、PLLA/NBR/MAH 和 PLLA/NBR 体系. 不同增容剂在相同温度下等温结晶完成所需时间^[16]不同,

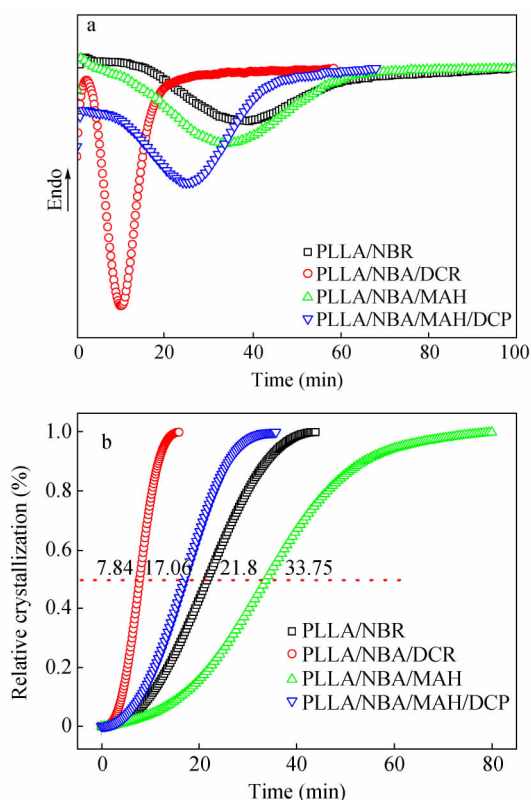


Fig. 5 (a) DSC curves and (b) relative crystallinity versus time of different systems in isothermal processes at 120°C

而 DCP 的存在明显促进了 PLLA 的结晶能力, 在促进 PLLA 结晶速率方面有绝对优势. 另外, 经过 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 对 $\ln t$ 作图并线性拟合之后发现, PLLA/NBR 体系及加入增容剂 DCP、MAH、MAH/DCP 时的 Avrami 指数 n 分别为 2.5 、 3.0 、 2.2 、 2.3 ; $\ln K$ 分别为 -7.9 、 -6.6 、 -8.9 和 -6.9 . 可以看到 DCP 可以明显促进 PLLA/NBR 体系中基体 PLLA 的结晶, 而 MAH 对结晶起到抑制作用. 当两者并用做增容剂时, 两种作用抵消一部分, 整体呈现出对其结晶性能轻微的促进作用. 其原因可能是 DCP 与 MAH 并存发生接枝反应时消耗了部分的 DCP 与 MAH, 剩余的少量 MAH 与 DCP 分别对 PLLA 起到轻微的抑制与促进作用, 在两种作用中, DCP 的促进作用占主导地位, 最终结果是对 PLLA 结晶性能的轻微的促进作用.

2.4 增韧作用机理探讨

由 NBR 增韧 PLLA 的各种体系的物理机械性能测试结果可以看出, 各种体系的断裂伸长率差别很小, 但都在 235% 以上, 大约是纯 PLLA 断裂伸长率的 47 倍. 而不同增容剂对各体系冲击强度的影响却有明显不同.

高聚物的拉伸是一个相对缓慢的过程, 在本

实验中,我们发现,NBR 增韧 PLLA 体系的所有拉伸样条在拉伸的初始阶段便形成银纹,随后很短的时间内便有应力发白现象,如图 6 所示.继续拉伸时,发生屈服,继而发生冷拉现象.当细颈扩散到工作区外时,由于试样横截面积的增加使得拉伸应力增加,进而使得细颈区域无法承受突然变大的应力,最后试样发生断裂.



Fig. 6 The photo of initial stretching stage of PLLA/NBR system

在本文所述各种体系中,当外力施加到哑铃型试样上时,分散相颗粒赤道上应力集中最大,会引发形成银纹与剪切带,在 NBR 增韧 PLLA 体系中,银纹成分占主导地位.由上述的 TEM 图像中可以看到,所有 NBR 增韧 PLLA 体系中都有一部分尺寸在 500 nm 左右的分散相存在,即各体系所形成的相态结构均可引发大量银纹,银纹中的空洞会在拉伸过程中耗散一部分能量,首先赋予材料一定的韧性.当继续拉伸时,分散相与基体间有轻微的剥离,两相间会产生部分空洞,又耗散一部分能量.当银纹继续扩展时,分散相之间的基体部分会产生塑性变形,形成细颈现象.当体系继续拉伸,棒状或球状的分散相颗粒阻止银纹继续扩展形成裂纹^[31],从而更利于银纹的终止,因此所有含有 NBR 的增韧体系的拉伸韧性都得到了大幅提高,拉伸时都得到了较大断裂伸长率.

高聚物共混体系的冲击性能测试是一个快速的过程,当试样受到冲击时,两相分子链本身的运动能力及两相之间能量的传递都会影响冲击能量的吸收,因此体系的冲击强度不仅受分散相与基体本身韧性、分散相尺寸及分布的影响,更多的还受到两相间相容性及分散相颗粒交联程度的影响.对于 PLLA/NBR 体系来说,PLLA 本身韧性差,受冲击时,分子链来不及运动,而分散相 NBR 的存在诱发银纹的形成,并作为银纹扩展的终止

剂,故可以在一定程度上提高体系的韧性.而对于加入 NBR 及增容剂的体系来说,分散相及基体的韧性与 NBR/PLLA 体系没有明显差别,但分散相尺寸、两相间的相容性以及分散相的交联程度则随所加入增容剂的不同有所改变.分散相的尺寸及分布与引发及终止银纹的能力直接相关,只有尺寸合适的分散相才能引发足够多的银纹并使其终止.由上文的 TEM 数据可知,当 DCP 含量为 PLLA 相的 0.05% 时,共混体系中分散相的尺寸约 500 nm 左右,这更利于银纹的引发及终止;另外,DCP 的加入还能使 NBR 分散相得到适度的交联,当试样受到冲击时能够引发 NBR 粒子的内部空洞化,耗散一部分能量,并进一步提高 NBR 分散相诱发银纹的能力.从上文的形态分析知道只有单独加入 DCP 做增容剂的体系中,NBR 与 PLLA 两相之间形成了厚度约为 50 nm 的界面层,这种界面层的存在有利于两相体系间能量的快速、有效传递.两相间黏合力越大,界面层越厚,越能增强界面的剪切力,从而损耗更多的冲击能量^[32],得到较高的冲击强度.另外,界面层中的 PLLA 分子链与本体中的相比,自由体积更大,分子链运动能力更强,因此受到冲击作用时也能吸收更多的能量.

从理论上说,MAH 与 NBR 以及 PLLA 之间可形成氢键,从而提高两者的相容性,但由于物理作用相对较弱,易被破坏,故对 NBR 的分散效果并不明显,与单独使用 NBR 增韧 PLLA 相比,该体系的冲击强度只提高了约 18%.DCP 的存在一方面既可以使 NBR 交联^[33],使得 NBR 在共混过程中承受更多的剪切力,促使其分散的更加均匀,从而减小其分散尺寸,增加 PLLA 与 NBR 之间的界面层区域;另一方面又可以使 PLLA 发生支化反应,使二者之间产生物理缠结和化学缠结,从而增加两相间的界面黏合力.除此之外,DCP 可以促进基体 PLLA 的熔体黏度^[5],使得其与分散相 NBR 的黏度差减小,进一步增加了其相容性,因此该体系的冲击强度得到了最大幅度的提高.对于 DCP/MAH 并用体系,不同比例以及相同比例下不同用量的 MAH/DCP 并用体系,效果均不如单独使用 DCP.据此推测,可能是 DCP 引发 MAH 接枝 PLLA 反应^[34]的活化能更低,而生成的接枝产物不足以使两者的相容性好到使冲击强度大幅度提高,而此过程又影响了 DCP 交联 NBR 以及支化 PLLA^[35],故其界面黏合力略低于 PLLA/

NBR/DCP 体系. 另外, 未反应的 MAH 会分散在基体中, 起到增塑作用^[36], 从而在体系受到外力作用时, 两相分子链易滑移, 反而不利于体系韧性的提高. 但个中机理仍有待研究, 我们也将在今后的文章中深入讨论.

3 结论

本工作对 NBR 增韧 PLLA 体系的力学性能、微观形态及共混体系中 PLLA 的结晶性能进行了全面研究, 重点考察了增容剂对以上各项性能的影响, 并在此基础上对 NBR 增韧 PLLA 体系的增

韧机理进行了探讨. 研究发现, 当 PLLA/NBR 体系中加入 DCP 作为增容剂时, 共混体系的物理机械性能最好, NBR 在基体 PLLA 中呈现纳米级分散, 相对于 PLLA/NBR/MAH 以及 PLLA/NBR/MAH/DCP 体系, 单独使用 DCP 做增容剂, 使得 NBR 分散相与基体的相容性提高, 分散相呈 500 nm 左右的椭球形分布在 PLLA 基体中, 两相间有明显的界面层存在, 且 PLLA 球晶尺寸较小, 分散均匀, 以上各因素赋予了该体系优异的物理机械性能, 且该体系中 PLLA 结晶速率快, 这有利于提高材料的韧性及制品结构与性能的稳定性.

REFERENCES

1 Ishida S, Nagasaki R, Chino K, Dong T, Sachiko Y I. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113 :58 ~ 566

2 Suprakas S R. *Acc Chem Res*, 2012, 45 (10) :1710 ~ 1720

3 Liu H Z, Zhang J W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2011, 49:1051 ~ 1083

4 Zhou Ting(周庭), Hu Jingying(胡晶莹), Zhou Tao(周涛), Zhang Aimin(张爱民). *China Plastic Industry(塑料工业)*, 2012, 40 (4) :96 ~ 114

5 Wang X, Zhuang Y, Dong L S. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127 (1) :471 ~ 477

6 Semba T, Kitagawa K, Ishiaku U S, Hamada H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101 :1816 ~ 1825

7 Harada M, Ohya T, Iida K, Hayashi H, Hirano K, Fukuda H. *J Appl Polym Sci*, 2007, 10:1813 ~ 1820

8 Ma X, Yu J, Wang N, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44:94 ~ 101

9 Jiang L, Wolcott M P, Zhang J. *Biomacromolecules*, 2006, 7:199 ~ 207

10 Li Y, Shimizu H. *Macromol Biosci*, 2007, 7:921 ~ 928

11 Zhang W, Chen L, Zhang Y. *Polymer*, 2009, 50:1311 ~ 1315

12 Zhang J F, Sun X. *Polym Inter*, 2004, 53:716 ~ 722

13 Ishida S, Nagasaki R, Chino K, Dong T, Inoue Y. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113:558 ~ 566

14 Im H G, Ka K R, Kim C K. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49 (16) :7336 ~ 7342

15 Wang R, Wang S, Zhang Y, Wan C Y, Ma P M. *Polym Eng Sci*, 2009, 49 (1) :26 ~ 33

16 You J, Lou L, Yu W, Zhou C X. *J Appl Polym Sci*, 2013. 1959 ~ 1970

17 Jiang L, Liu B, Zhang J. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (16) :7594 ~ 7602

18 Sirisinha K, Somboon W. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124 (6) :4986 ~ 4992

19 Yu Rentong(于人同), Fang Xianli(方显力), Zhang Yuncan(张云灿), Chen Xianyi(陈贤益), *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2009, 25 (3) :85 ~ 88

20 Yao M, Deng H, Mai F, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. *Express Polym Lett*, 2011, 5:937

21 Semba T, Kitagawa K, Ishiaku U S, Hamada H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101 (3) :1816 ~ 1825

22 Li Y, Iwakura Y, Zhao L, Shimizu H. *Macromolecules*, 2008, 41 (9) :3120 ~ 3124

23 Wang X, Zhuang Y, Dong L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2013, 127 (1) :471 ~ 477

24 Liu H Z, Chen F, Liu B, Greg E, Zhang J W. *Macromolecules*, 2010, 43 (14) :6058 ~ 6066

25 Fu Q. *Appl Mater Interfaces*, 2012, 4:897 ~ 905

26 Zhang Ling(张玲). Study on Polypropylene Composites Toughened and Reinforced by Elastomer and Inorganic Filler(弹性体及无机刚性粒子增韧增强聚丙烯复合材料的研究). Doctoral Dissertation of Sichuan University(四川大学博士学位论文), 2002

27 Qiang Tao(强涛), Yu Demei(于德梅). *Polymer Materials Science and Enginnering(高分子材料科学与工程)*. 2010, 26 (9) :167 ~ 174

28 Zhou Yangbo(周扬波), Jia Demin(贾德民), Gu Ju(古菊). *China Rubber Industry(橡胶工业)*, 2005, 52 (1) :23 ~ 26

29 Zhang S, Zhu S, Han K Q, Feng X L, Ma Y, Yu M H, Günter R. *Polymer*, 2013, 54 (21) :6019 ~ 6025

30 Wu S. *Polymer*, 1985, 26 (12) :1855 ~ 1863

31 Zhang S, Zhu S, Han K Q, Feng X L, Ma Y, Yu M H, Günter R. *Polymer*, 2013, 54 (21) :6019 ~ 6025

32 He C B, Liu T X, Tjiu W C, Sue H J, Yee A F, *Macromolecules*, 2008, 41 (1) :193 ~ 202

33 Liu H Z, Zhang J W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2011, 49:1051 ~ 1083

34 Zhang J F, Sun X. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (4) : 1446 ~ 1451

35 Liu H Z, Chen F, Liu B, Greg E, Zhang J W. *Macromolecules*, 2010, 43 (14) : 6058 ~ 6066

36 Qiang Tao (强涛) , Yu Demei (于德梅) . *Polymer Materials Science and Enginerring (高分子材料科学与工程)* , 2010, 26 (9) : 167 ~ 174

Influence of Interfacial Compatibelizers on the Properties of Nitrile Butadiene Rubber Toughening Poly(L-lactide) System

Li-ping Wang, Jia-rui Hou, Yong-xin Duan * , Jian-ming Zhang

(Key Laboratory of Rubber-Plastics , Ministry of Education , Qingdao University of Science and Technology , Qingdao 266042)

Abstract Poly(L-lactide) has derived extensive attention as a most promising biodegradable plastics with the excellent physical and mechanical properties. But it ’ s so stiff and brittle for room temperature applications that restrict its wide applications. This work focused on NBR as toughening agent , adding MAH or DCP or the combination of MAH/DCP as the compatibilizer to increase the compatibility. We found that ,by adding DCP only ,the toughening system has the optimal mechanical properties , the elongation at break and the impact strength were improved by more than 60 times and 5 times respectively , compared with pure PLLA. This method is simple and operable. For understanding the toughening mechanism in depth ,we use polarizing optical microscope and transmission electron microscope to investigate the morphology of the blends. It was found that the system of PLLA/NBR/DCP has the smallest dispersed size and the uniform state. Also the interface is fuzzy which symbolizes the good compatibility. Besides ,the PLLA spherulite is small and uniform. All the factors above lead to the good toughness. The fast crystallization rate is beneficial to the stability of the products. Based on the mechanical properties and the morphology of the blends ,we discussed the toughening mechanism of PLLA/NBR.

Keywords PLLA , Crystallization , NBR , Toughening , Compatibilizer

* Corresponding author: Yong-xin Duan, E-mail: dyx@qust.edu.cn