

ATBC 含量对 PLA/PCL 复合包装膜性能的影响

李真, 杨柳, 孙浩霖, 江贵长

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究增容剂含量对 PLA/PCL 复合包装膜性能的影响。**方法** 将不同含量的乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)加入到 PLA 和 PCL 树脂中, 并搅拌均匀, 而后熔融挤出, 先造粒后吹膜制得 ATBC/PLA/PCL 共混膜。对制得的包装膜进行扫描电镜分析, 观察其微观断面, 并进行力学性能测试, 以获得其断裂伸长率和拉伸强度, 采用 DSC 测试分析其熔融结晶行为, 并进行氧气透过性测试, 以获得其阻隔性能。**结果** ATBC 对改善 PLA 与 PCL 的相容性具有积极作用, 显著提高了复合膜的断裂伸长率, 从 6% 提高到 250%; 随着 ATBC 含量的增加, 复合膜的氧气透过性能先增大后降低, 并对复合膜的玻璃化转变温度和熔融温度有影响。**结论** 当 ATBC 的质量占树脂总质量的 8% 时, 共混膜具有最佳的性能。

关键词: PLA; PCL; ATBC; 性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0128-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.022

Effect of the Content of ATBC on the Performance of PLA/PCL Composite Packaging Film

LI Zhen, YANG Liu, SUN Hao-lin, JIANG Gui-chang
(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to research the effect of the content of ATBC on the performance of PLA/PCL composite packaging film. Different contents of ATBC were mixed with PLA and PCL resin evenly, and then the mixture was melt extruded to prepare ATBC/PLA/PCL blend film first by pelleting and then film blowing. Scanning electron microscope analysis on the prepared packaging film was conducted to observe the microscopic profile. Mechanical property tests were done to obtain the elongation at break and tensile strength. DSC test was conducted to analyze the melting crystallization behavior. Oxygen permeability test was employed to get the barrier property. ATBC had an effective influence on improving the compatibility of PLA and PCL and significantly enhanced the elongation at break of the composite film, from 6% to 250%. As the content of ATBC increased, the oxygen permeability of composite films increased first and then decreased, and it influenced the glass transition temperature and melt temperature of composite films. When the mass of ATBC accounts for 8% of the total mass of resin, the blend film has the optimal performance.

KEY WORDS: PLA; PCL; ATBC; performance

目前使用量最大的生物基塑料——PLA (聚乳酸), 由乳酸开环聚合而来。乳酸则是厌氧微生物(细菌或真菌)在碳源基础上发酵的产物, 碳源包括蔗糖、葡萄糖、淀粉等^[1-2]。PLA 是热塑性塑料, 无毒, 无刺激性气味, 可生物降解和生物相容, 具有高透明性

和高强度模量, 但韧性差, 断裂伸长率和冲击强度低, 易使制品边缘断裂^[3], 需要对其进行改性。

PCL (聚己内酯) 是半结晶型高分子, 由于分子链中含有重复的 5 个非极性的亚甲基 (—CH₂—) 和 1 个极性酯基 (—COO—)^[4], 且 C—C 键和 C—O

收稿日期: 2017-12-27

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201710057079); 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1706A302)

作者简介: 李真 (1992—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料学。

通信作者: 江贵长 (1967—), 男, 博士, 天津科技大学教授, 主要研究方向为高分子材料。

键都能自由旋转, 所以 PCL 的柔韧性加工型较好。PCL 的机械强度和 PE (聚乙烯) 相似, 具有良好的热稳定性。柠檬酸酯类增塑剂是一种无毒环保增塑剂, 无毒, 无味, 耐油性、耐光性好, 溶解性强, 并有很好的抗霉性^[5-6]。

将 PLA 与 PCL 共混, 可以实现 2 种材料性能上的互补。赵婧^[7], Mofokeng^[8], Murphy 等^[9]都研究发现, PLA 与 PCL 是不相容体系, 在微观上是明显的两相结构。由此, 文中拟研究在 PLA/PCL 包装膜中加入一定含量的 ATBC (乙酰柠檬酸三丁酯), 以期改善两者的相容性, 找到最佳的 ATBC 用量, 并对共混包装膜的微观断面结构、熔融结晶行为、力学性能和氧气透过性能进行测试, 研究不同含量的 ATBC 对 PLA/PCL 包装膜性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料: 聚乳酸 (PLA, 牌号 4032D), 美国 NatureWorks 的产品; 聚己内酯 (PCL, 牌号 6800), 美国苏威产品; 乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC, 分析纯), 江苏雷蒙化工有限公司。

1.2 实验仪器

实验仪器: 扭转流变仪 (RM-200A, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司)、扫面电镜 SEM (SU-1510, 日本日立公司)、电子万能测试机 (3369, 美国英斯特朗公司)、差示扫描量热仪 (DSC8000, 美国铂金艾尔默公司)、透气试验仪 (GDP-C, 德国 Brugger 公司)。

1.3 实验方法

力学性能测试按照 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》测试。将样品裁成 150 mm×10 mm 的长方形样条, 在裁剪过程中保证样条的边缘光滑、无毛边。将裁好后的样条置于温度为 (23±2)℃、相对湿度为 50% 的条件下, 放置 48 h 后测定。实验过程中测试标距为 50 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。

扫描电镜微观分析前将所有复合材料样品均在液氮下冷冻脆断, 而后在 L 型平台贴上导电胶, 导电胶稍低于平台口, 将尽量平整的试样贴在导电胶上, 使试样与平台口平齐, 并标号。在表面喷金处理后观察复合材料的断面微观结构。

用天平准确称量 3 mg 膜样品, 置于坩埚中, 对其进行热处理。在加热过程中, 先以 20℃/min 的速度由 25℃升温至 180℃, 恒温 5 min, 以达到稳定状态, 消除热历史。随后, 以 10℃/min 的速度将温度冷却至 -20℃, 记录灭火后降温过程的结晶行为, 以及再一次以 10℃/min 速度升温至 180℃的二次

升温变化曲线, 探究其动态结晶与熔融行为。对 DSC 曲线进行数据处理即可得到材料的玻璃化转变温度 (t_g)、结晶温度 (t_c)、熔融温度 (t_m)、熔融热焓 (ΔH_m) 和结晶热焓 (ΔH_c) 等数据, 根据公式计算出材料的结晶度 (X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f \cdot \Delta H_0} \times 100\%$$

式中: ΔH_0 为 100% 结晶的 PLA 的熔融热焓 (93.6 J/g); f 为共混体系中 PLA 的质量分数。

透气性能采用 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》测定薄膜透氧系数。试样的尺寸为 120 mm×120 mm, 试样的表面应平整、无折痕褶皱等瑕疵, 每组平行实验设为 3 个, 裁切完后将其置于温度为 (23±2)℃、相对湿度为 50% 下 48 h, 待实验取用。在透气仪上使用氧气进行测试, 设定实验温度为 23℃, 当屏幕显示的曲线稳定后记下示数。薄膜的透过系数 P_g 计算公式:

$$P_g = 1.157 \times Q_g \times D$$

式中: P_g 为薄膜的气体透过率 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot 10^{-14} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$); Q_g 为薄膜的气体透过量 ($\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$); D 为试样的厚度 (cm)。

1.4 样品的制备

称取 8 份 PLA 与 2 份 PCL 的树脂 (质量比), 加入占树脂总质量的 0, 5%, 8%, 10%, 12% 的 ATBC, 并与 PLA 和 PCL 均匀混合, 加入扭转流变仪中造粒, 切粒后吹膜。

2 结果与分析

2.1 ATBC/PLA/PCL 复合包装膜的微观断面结构

加入不同含量 ATBC 的 ATBC/PLA/PCL 复合薄膜微观断面见图 1。未加入 ATBC 时, PCL 嵌在凹陷的 PLA 中, 两相界面粘接较松, 材料出现了相分离现象, PCL 没有起主导作用, 断裂伸长率不会得到明显提高; 加入 ATBC 后, PLA 与 PCL 的两项界面变得模糊, 说明 ATBC 对于改善共混物的相容性具有帮助。随着 ATBC 含量的增加, 增容效果越来越好。这是由于 ATBC 的润滑作用减少了 PLA 分子内及分子间的作用力, 增加了分子链的柔性, 延长了分子链的松弛过程^[10-11]。同时, 在熔融共混造粒的过程中, 液体型的 ATBC 与 PLA 的相容性较好, 且 ATBC 中的酯键在高温时与 PLA 分子链间发生了酯交换反应, 生成界面增容剂, 促进了 PCL 的均匀分布, 从而更大幅度地提高了韧性^[12]。

2.2 ATBC 含量对 PLA/PCL 包装薄膜力学性能的影响

不同 ATBC 含量下, 对 PLA/PCL 复合包装膜力

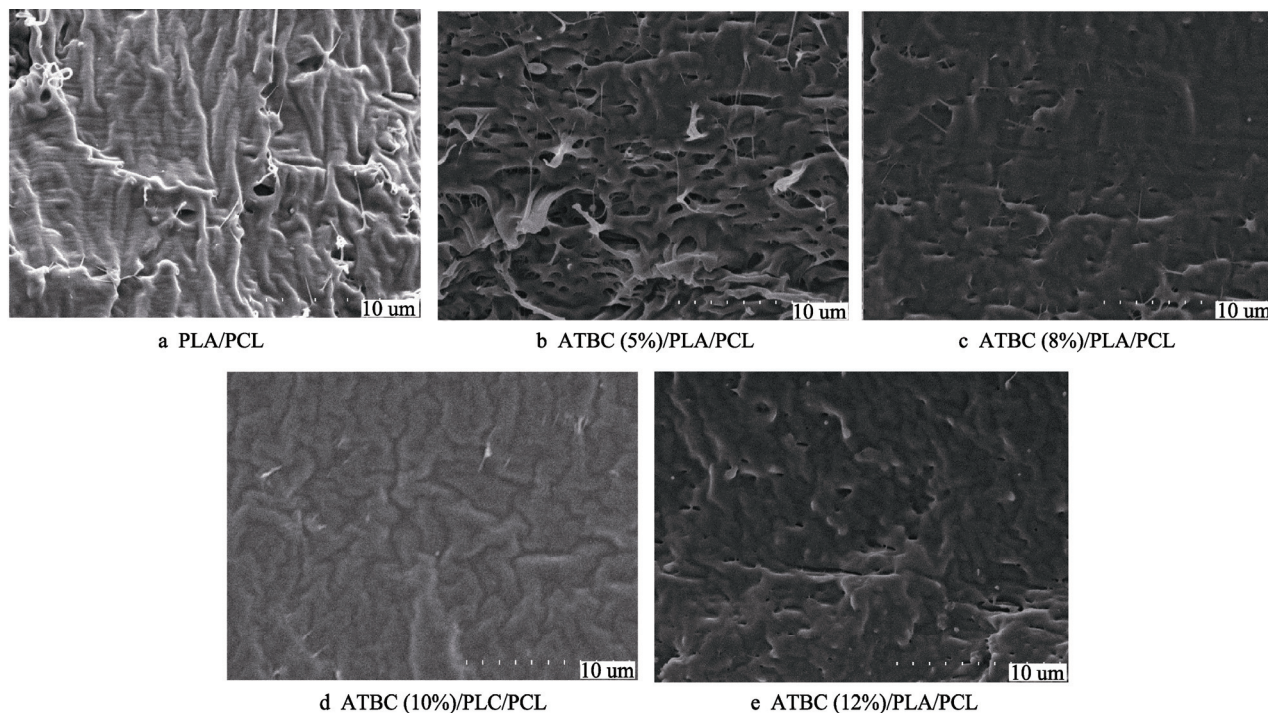


图1 不同含量的ATBC与PLA和PCL复合膜的微观断面

Fig.1 SEM images for the fracture profiles of different contents of ATBC as well as PLA and PCL composite films

学性能的影响见图2。从图2可以看出,未添加ATBC时,PLA/PCL的断裂伸长率为6%;当ATBC的质量占树脂总质量的比例小于5%时,复合膜的拉伸强度急速降低,但对断裂伸长率的影响不大。当ATBC的质量分数超过5%时,对韧性和拉伸强度的影响很大。这是因为增容剂的加入,改善了PLA与PCL的相容性,提高了PCL的增韧效果。同时ATBC迅速与PLA发生作用,通过酯键与PLA分子连接,增加了PLA分子间的距离,减弱了PLA大分子间的相互作用力,因此随着ATBC含量的增加,断裂伸长率也增加,拉伸强度得到明显降低^[13]。当ATBC的质量分数为8%时,此时的断裂伸长率达到最高值(250%),拉伸强度缓慢变化。当ATBC的质量分数超过8%后,PLA分子间作用力大大降低,所以断裂伸长率降低^[14]。

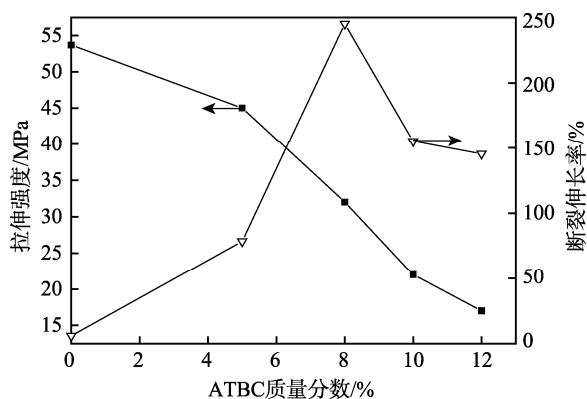


图2 不同ATBC添加量对PLA/PCL膜力学性能的影响

Fig.2 Effect of various contents of ATBC on mechanical properties of PLA/PCL films

2.3 ATBC含量对PLA/PCL包装膜熔融结晶行为的影响

不同ATBC含量复合膜的DSC升温曲线见图3,表1为其测试数据。由此可以看出,相对于PLA/PCL复合膜,共混材料的 t_g 和 t_m 与ATBC有关,并随着ATBC含量的增加而逐渐降低;共混材料的 t_c 降低,当ATBC的质量分数超过8%时, ΔH_c 的变化幅度较大,这是因为在ATBC的作用下,分散相的颗粒尺寸减少,分子间作用力减小,使得分子链的活动能力增强,有利于共混材料的结晶;由于分子间作用力减弱,结晶区域分子链的排列紧密性降低,所以加入ATBC的共混膜与纯PLA/PCL膜的 X_c 相比,有下降的趋势。当质量分数为8%时, X_c 达到最低,为29.9%,此时

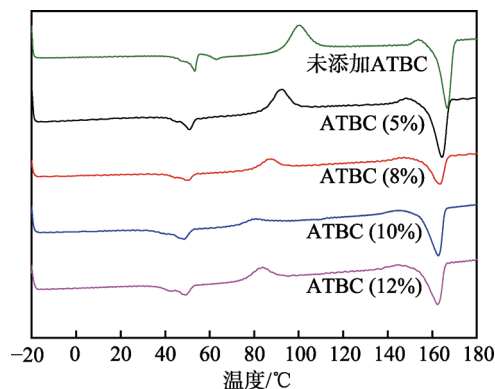
图3 不同ATBC含量的复合膜DSC升温曲线
Fig.3 DSC heating curve of the composite films with different contents of ATBC

表 1 不同 ATBC 含量的复合膜的 DSC 性能测试数据
Tab.1 DSC performance test data of the composite films with different contents of ATBC

试样	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA/PCL	54.41	100.43	20.51	166.71	37.75	50.4
ATBC(5%)/PLA/PCL	53.45	92.6	12.88	164.44	29.01	38.7
ATBC(8%)/PLA/PCL	52.03	87.48	6.6	163.47	22.36	29.9
ATBC(10%)/PLA/PCL	50.13	80.67	2.64	162.80	32.60	43.5
ATBC(12%)/PLA/PCL	46.78	83.90	10.06	162.39	40.06	53.5

的断裂伸长率最大，此结果与力学性能结果一致。

DSC 降温过程对 ATBC/PLA/PCL 复合膜的扫描曲线见图 4，在此过程中复合膜只出现了 1 个放热峰，此为 PCL 的放热峰，这说明在降温过程中只有 PCL 组分发生了结晶。虽然从理论上来说，PLA 是一种结晶性高聚物，但是单纯的挤出、注射或模压无法使其结晶^[15]。这是因为在实际成型过程中，影响高分子结晶速率的因素有很多，除了作用力、时间、温度等外界因素，还有一些内在因素，如二次成核概率，分子间作用力，分子链段的运动能力、柔性和规整性，化学结构等。PLA 的酯基之间只存在 1 个碳原子，分子链呈螺旋结构，其活性非常低。在薄膜成型过程中，只有通过拉伸取向的办法来提高二次成核概率，才能提高 PLA 的结晶性能^[8]。在 ATBC/PLA/PCL 的 DSC 降温扫描图谱上，没有出现 PLA 的结晶峰。

当 ATBC 质量分数超过 8%后，共混体系各相相容性增加，分散均匀，分子排列不再混乱。

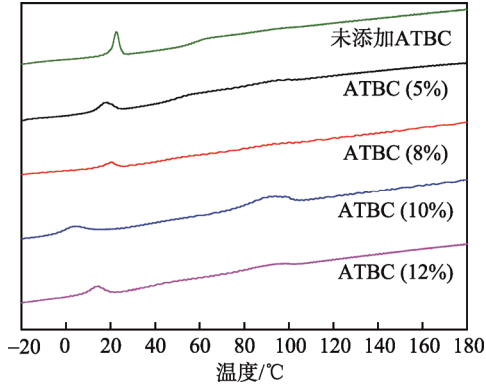


图 4 不同 ATBC 含量的复合膜 DSC 降温曲线
Fig.4 DSC cooling curve of the composite films with different contents of ATBC

2.4 ATBC 含量对 PLA/PCL 包装膜氧气透过性能的影响

从图 5 可以看出，PLA/PCL 包装膜的氧气透过率随着 ATBC 质量分数的增加而逐渐增大，在 ATBC 的质量占树脂总质量的比例为 8%时达到最高，为 $6.06\times10^{-14}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ；质量分数超过 8%后透气率开始下降，阻隔性提高。随着 ATBC 含量的增大，透气率先增大后减小。这是由于当 ATBC 质量分数小于 8%时，ATBC 减弱了 PLA/PCL 的分子间作用力，导致分子间排列不再对称，由 DSC 可知， X_c 也降低。

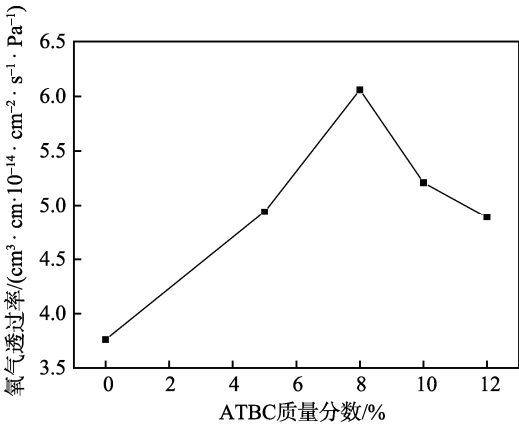


图 5 ATBC 含量对复合膜氧气透过性能的影响
Fig.5 Effect of ATBC content on oxygen permeability of composite films

3 结语

ATBC 的加入，对于改善 PLA 与 PCL 的界面相容性具有明显的作用。从扫描电镜图中可以看到，随着 ATBC 含量的增加，两相界面逐渐变得模糊，相容性得到显著增加。力学性能显示，随着 ATBC 含量的增加，拉伸强度逐渐降低，断裂伸长率在 ATBC 的质量占树脂总质量的比例为 8%时达到最高，为 250%。同时，共混材料的 t_g 、 t_m 及氧气透过性能随着 ATBC 含量的增加而逐渐降低。综合看来，当 ATBC 质量分数为 8%时，ATBC 的加入增加了分子链的柔性和活动性，减弱了分子间作用力，此时材料的性能最佳。

参考文献：

[1] ELSWYA 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.

[2] ZHENG N L. The Bio-based Materials and Chemicals Production Capacity of the World Will Exceed 7.4 Million Ton[J]. Petrochem Technology Application, 2015, 33(3): 267—269.

- [3] 王波. PCL 基环保型增塑剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
WANG Bo. Study on PCL-based Eco-friendly Plasticizer[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [4] 梁敏, 王羽, 宋树扭, 等. 单轴拉伸 PCL 薄膜的热学、力学及阻隔性能[J]. 材料导报, 2015(S2): 413—417.
LIANG Min, WANG Yu, SONG Shu-niu, et al. The Thermal, Mechanical and Barrier Property of Uniaxially Stretched Polycaprolactone Film[J]. Materials Review, 2015(S2): 413—417.
- [5] 周威, 李晓梅, 蒋涛. 增塑剂 ATBC 对聚乳酸膜性能的影响[J]. 塑料助剂, 2008(2): 43—47.
ZHOU Wei, LI Xiao-mei, JIANG Tao. Study on the Effect of Plasticizer ATBC on the Performance of PLA Films[J]. Plastics Additives, 2008(2): 43—47.
- [6] 陈其祥, 桂宗彦, 程树军, 等. 柠檬酸酯增塑聚乳酸薄膜的透湿性和亲水性[J]. 塑料, 2011, 40(2): 77—80.
CHEN Qi-xiang, GUI Zong-yan, CHENG Shu-jun, et al. The Moisture Permeability and Hydrophilicity of Polylactide Acid/Citrate Esters Film[J]. Plastics, 2011, 40(2): 77—80.
- [7] 赵婧, 杨庆. 聚乳酸/聚己内酯共混膜的制备及其性能[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(4): 35—42.
ZHAO Jing, YANG Qing. Preparation and Performance of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blending Membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2013, 33(4): 35—42.
- [8] MOFOKENG J P, LUYT A S. Morphology and Thermal Degradation Studies of Melt-mixed Poly(Lactic Acid) (PLA)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) Biodegradable Polymer Blend Nanocomposites with TiO_2 as Filler[J]. Polymer Testing, 2015, 45: 93—100.
- [9] MURPHY S, MARSH J J, KELLY C A, et al. CO_2 Assisted Blending of Poly(lactic acid) and Poly(ϵ -caprolactone)[J]. European Polymer Journal, 2017, 88: 34—43.
- [10] 李晓梅, 周威, 王丹, 等. 增塑剂对聚乳酸性能影响的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(2): 41—44.
LI Xiao-mei, ZHOU Wei, WANG Dan. Effect of Plasticizers on Performance of PLA[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2008, 20(2): 41—44.
- [11] 康永. 环保型增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的性能及发展前景[J]. 上海塑料, 2016(1): 12—15.
KANG Yong. Performance and Development Prospects of Acetyl Tributyl Citrate Ester as Environment Friendly Plasticizer[J]. Shanghai Plastics, 2016(1): 12—15.
- [12] 应启广, 陆颖, 章诚, 等. PLA/PCL/滑石粉复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8): 31—35.
YING Qi-guang, LU Ying, ZHANG Cheng, et al. Preparation and Properties of Polylactide/Polycaprolactone/Talc Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8): 31—35.
- [13] 万同, 杨光瑞, 张婕, 等. 柠檬酸酯增塑剂的合成及增速聚乳酸[J]. 材料工程, 2015, 43(5): 67—74.
WAN Tong, YANG Guang-rui, ZHANG Jie, et al. Synthesis of Tri-(Triethylene Glycol-monobutylate) Citrate and its Plasticizing Effect for Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(5): 67—74.
- [14] 方显力, 项尚林. 柠檬酸酯增塑聚乳酸/淀粉复合材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(11): 87—90.
FANG Xian-li, XIANG Shang-lin. Study on ATBC Plasticized PLA/Starch Composite[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11): 87—90.
- [15] 沈兆宏. 生物降解塑料聚乳酸的结晶改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
SHEN Zhao-hong. The Crystallization Modification Study on the Biodegradable Thermoplastic Polylactic Acid[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2008.