

聚乳酸热收缩薄膜的制备与拉伸回复性能研究

方庚新, 万同, 王彪, 王劭妤

(天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300459)

摘要: **目的** 研究 2 种环保型改性剂碳酸丙烯酯 (PC) 和聚碳酸亚丙酯二醇 (PPC) 对聚乳酸 (PLA) 的增塑效果, 以及 PLA/PC、PLA/PPC 这 2 种热收缩薄膜在拉伸回复过程中的热收缩性能、结晶性能和透氧性能。**方法** 采用双螺杆挤出机将 PC、PPC 分别与 PLA 共混改性, 采用差示扫描量热仪 (DSC)、傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD)、电子万能试验机、压差法气体渗透仪研究 PC、PPC 分别对 PLA 的改性效果, 以及 PLA/PC、PLA/PPC 2 种热收缩薄膜在拉伸回复过程中的热收缩性能、结晶性能和透氧性能。**结果** PC 改性后的热收缩薄膜拉伸强度降低至 16.8 MPa, 断裂伸长率提高至 26.6%, 氧气透过率 (T_o) 可以达到 $1\ 020.4\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 而回复率 (R_r) 仅有 27.5%。PPC 改性后的热收缩薄膜拉伸强度降低至 23.6 MPa, 断裂伸长率提高至 12.5%, 且 PLA/PPC 热收缩膜的 R_r 可以达到 83.3%; 在拉伸后 T_o 仅为 $915.8\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 阻氧性能较好。**结论** PLA/PC 热收缩薄膜的柔韧性得到提高, 但易发生应力松弛削弱分子链的回复应力, 导致热收缩性能变差, 氧气渗透难度减弱, T_o 增高。PLA/PPC 热收缩膜具有较好的柔韧性, 在拉伸后, 结晶度增大, 分子链能够被更好的定向, 热收缩性能变好; 分子链的规整度提高, 氧气渗透难度增大, T_o 降低, 阻氧性能提高。

关键词: 聚乳酸; 热收缩; 拉伸; 结晶度

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)07-0036-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.005

Preparation and Tensile Recovery Properties of Polylactic Acid Heat Shrinkable Film

FANG Geng-xin, WAN Tong, WANG Biao, WANG Shao-yu

(College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300459, China)

ABSTRACT: The work aims to study the plasticizing effect of two environment-friendly modifiers of propylene carbonate (PC) and polypropylene carbonate glycol (PPC) on polylactic acid (PLA) and the thermal shrinkage, crystallinity and oxygen permeability of PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films during tensile recovery. PC and PPC were blended with PLA by twin screw extruder. Differential scanning calorimeter (DSC), Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffractometer (XRD), electronic universal testing machine and differential pressure gas permeability instrument were used to study the modification effect of PC and PPC on PLA and the thermal shrinkage, crystallinity and oxygen permeability of PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films during tensile recovery. The tensile strength of the heat shrinkable film modified by PC decreased to 16.8 MPa, the elongation at break increased to 26.6%, the oxygen transmission rate (T_o) could reach $1\ 020.4\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, and the recovery rate (R_r) was only 27.5%. The tensile strength of the heat shrinkable film modified by PPC decreased to 23.6 MPa, the elongation at break increased to 12.5%, and the R_r of PLA/PPC heat shrinkable film could reach 83.3%. After stretching, the T_o was only $915.8\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, showing good

收稿日期: 2022-09-15

作者简介: 方庚新 (1996—), 男, 硕士生, 主攻生物基可降解材料。

通信作者: 万同 (1971—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物基可降解材料。

oxygen resistance. The flexibility of PLA/PC heat shrinkable film has been improved, but stress relaxation is prone to weaken the recovery stress of molecular chains, resulting in poor heat shrinkable properties, reduced difficulty in oxygen penetration, and increased T_g . PLA/PPC heat shrinkable film has good flexibility. After stretching, the crystallinity increases, the molecular chain can be well oriented, and the heat shrinkable property is good. The regularity of molecular chain increases, oxygen penetration difficulty increases, T_g decreases and oxygen resistance improves.

KEY WORDS: polylactic acid; thermal shrinkage; stretching; crystallinity

热收缩薄膜是一种高分子形状记忆薄膜^[1-3]。利用高分子聚合物内部固定相与可逆相的变化,实现薄膜收缩^[4]。目前常用的热收缩膜有PVC、PE、PP、PVDC、OPS、PET等^[5]。由于这些材料制成的热收缩膜不可降解,对环境有很大危害,不符合绿色环保发展的理念,迫切需要寻找一种可降解材料来替代这些材料。聚乳酸(PLA)热收缩膜具有无毒、无味、强度高、光学性能好、热收缩率高、包装效果美观等优点^[6-7]。美国FDA关于食品接触标准,已经说明PLA热收缩膜可以应用于食品及个人保健用品、医药卫生设备、食品等领域的包装,且符合环保回收需求,因此,研究PLA用于热收缩膜具有广阔前景^[8-9]。

国内外学者对PLA热收缩薄膜做了大量研究。Tasi等^[10]将PLA薄膜在75℃下,双向拉伸300%,然后在160℃下退火30s,发现收缩率低于2%。于振菲等^[11]对PLA热收缩膜在80℃下进行不同倍数单轴拉伸,并在80℃进行收缩,当拉伸倍数由2增大到6.5时,热收缩率从25%逐渐变大并达到了77.5%,结晶度由1.8%增加到41.8%,结晶速率明显提高。阻隔性在拉伸3.5倍时氧气透过系数(P_o)值为 $1.53 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。由于PLA玻璃化转变温度(T_g)较高,因而制成薄膜,也难以获得足够的柔性,热收缩后平整度与透明性均变差。为了赋予PLA热收缩薄膜一定柔韧性,Khankruea等^[3]将PLA/EVA(质量分数为3%~10%)在180℃进行共混,该共混薄膜拉伸2倍时,在70℃下的热收缩率约为50%。尽管通过EVA可以增加柔韧性,同时实现低拉伸倍率下的高热收缩率,但是共混膜柔韧性依然不佳,断裂伸长率在10%左右,而且EVA加入使得热收缩膜的透光率大幅降低。综上所述,目前的研究主要集中在拉伸倍数与热收缩性能,同时PLA热收缩膜的这2个性能与其结晶性能有密切关系。然而作为热收缩膜还需要对高透光率、力学性能、热性能以及较高热收缩性能综合研究。

PLA的热收缩性与分子链状态有关系。当温度在 T_g 以下时,PLA处于玻璃态,链段被冻结。当温度升高到 T_g 以上时,链段开始运动并处于高弹态,此时在外力作用下,PLA可以被拉伸变形,分子链沿外力方向定向产生收缩弹性,此时将其快速冷却到较低的温度($t < T_g$),收缩弹性变形则被冻结,可逆相即为被

冻结的弹性变形。当再次将材料加热到 T_g 以上时,链段恢复运动,被冻结的弹性变形能使聚合物又回复到初始的形状。这部分被冻结的弹性变形是赋予热收缩膜的可逆相。

由此可见,未结晶的分子链受外力可以产生定向的弹性变形,而结晶的分子链在熔点之下(150℃)分子链固定不变,不会产生弹性,因此,结晶的部分都不赋予热收缩性。PLA在 T_g 之上时热收缩都容易产生冷结晶,结晶度越高,热收缩性越低^[12]。热收缩膜阻隔性与结晶度有关,分子链取向和结晶度越高,则阻隔性越高,因此,研究热收缩、结晶与阻隔之间的关系尤为重要。针对这些问题,首先利用碳酸丙烯酯(PC)以及合成聚碳酸亚丙酯二醇(PPC)分别对PLA进行共混改性,研究PLA/PC、PLA/PPC的收缩性能、结晶、力学性能,以及阻隔之间的关系,并获得较高柔性、收缩性的同时赋予PLA热收缩膜高透光率和阻隔性^[13-14]。

1 实验

1.1 实验原料

主要原料:聚乳酸(PLA),牌号2003D,美国Natureworks公司;碳酸丙烯酯(PC),相对分子质量为102,分析纯($\geq 99\%$),天津希恩思有限公司;聚碳酸亚丙酯(PPC),相对分子质量为2500,自制。

1.2 样品仪器与设备

主要仪器和设备:PLE330双螺杆挤出机,昆山科信橡塑机械有限公司;DZF-6050真空干燥箱,巩义予华仪器责任有限公司;HWS-288型恒温箱,上海绿宇生物科技有限公司;204F1 Phoenix差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司;ICAN9傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),天津市能谱科技有限公司;XLB-D平板硫化机(热),国营青岛化工机械厂;8477平板硫化机(冷),国营青岛化工机械厂;TZL-30F X射线衍射仪(XRD),丹东通达科技有限公司;TSE103A微机控制电子万能试验机,深圳万测实验设备有限公司;CMT4503微机控制电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司;Basic 201压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司;WGT-S透光率雾度测定仪,济南兰光机电技术有限

公司。

1.3 样品的制备

1.3.1 PLA/PC、PLA/PPC 热收缩膜的制备

将 PLA、PC、PPC 分别在 80 °C 下真空干燥 8 h, 按照 $m(\text{PLA}):m(\text{PC})=90:10$ 和 $m(\text{PLA}):m(\text{PPC})=90:10$ 进行配比。通过双螺杆挤出机熔融挤出, 得到 PLA/PC、PLA/PPC 粒料, 螺杆转速为 50 r/min, 挤出三区温度分别为 170、180、175 °C。

1.3.2 聚乳酸热收缩膜的制备

热收缩膜的制备及拉伸回复过程如图 1 所示。将上述 1.3.1 节制得的粒料置于厚度为 0.5 mm 的标准模具中, 在平板硫化机 170 °C 下预热 5 min, 然后在 10 MPa 压力下热压 5 min, 最后于室温下冷压 3 min 后得样品膜。把样品膜裁剪成 60 mm×15 mm×0.5 mm 的长方形样条, 装入塑封袋, 并保存于室温干燥器中。

采用电子万能试验机将上述 1.3.2 节制备的聚乳酸长方形样条在 70 °C 下, 以 60 mm/s 的拉伸速度, 对薄膜样条进行纵向 4 倍拉伸。拉伸完成后保持恒定变形, 快速地将薄膜置于 25 °C 的水中进行冷却, 之后取下于室温下测定其纵向长度以确定其形状固定率。

1.3.3 聚乳酸热收缩膜的性能测定

将上述 1.3.2 节制备的薄膜置于 80 °C 的水中, 无应力作用下保持 3 s 使其回复, 测定薄膜纵向长度以确定其形状回复率。

对拉伸前原始薄膜、拉伸及回复后的薄膜的命名, 分别用 orig、strch 和 rcy 表示, 如 PLA/PC_{orig} 表示碳酸丙烯酯改性聚乳酸的原始薄膜; PLA/PC_{strch} 表

示对碳酸丙烯酯改性的聚乳酸原始薄膜进行拉伸; PLA/PC_{rcy} 表示对碳酸丙烯酯改性的聚乳酸拉伸薄膜进行回复, 其他样品的名称依次类推。

2 测试与表征

2.1 热收缩性能测试

将所有样品膜裁剪成 60 mm×15 mm×0.5 mm 样条, 记录初始长度为 60 mm, 有效长度为 L_0 ($L_0=10$ mm), 将 L_0 在 70 °C 拉伸 4 倍为 L_1 (40 mm); L_1 保持变形, 迅速将其置于玻璃化温度以下冷却固定变形, 撤去外力后待其稳定, L_1 长度变化记为 L_2 ; 再次将样条在无应力状态下置于 80 °C, 3 s, 测量回复变形, 当形状稳定时记 L_2 的变化为 L_3 。样品膜的形状固定率 (R_f) 和形状回复率 (R_r) 可通过式 (1) 和式 (2) 来计算^[15-16]。

$$R_f = \frac{L_2}{L_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{L_0}{L_3} \times 100\% \quad (2)$$

2.2 差示扫描量热测试

利用德国 Netzsch 公司的 204F1 Phoenix 仪器进行改性 PLA 热收缩膜的差示扫描量热 (DSC) 测试。在氮气保护下, 样品从 20 °C 升温至 200 °C, 恒温 5 min 为第 1 次升温曲线, 再由 200 °C 降到 20 °C, 为第 1 次降温曲线, 再由 20 °C 升到 200 °C 为第 2 次升温曲线, 记录其 DSC 曲线。以第 1 次升温曲线为标准, 研究 PLA 膜的熔融结晶行为。已知 DSC 曲线, 样品膜的结晶度 (X_c) 可通过式 (3) 计算^[17]。

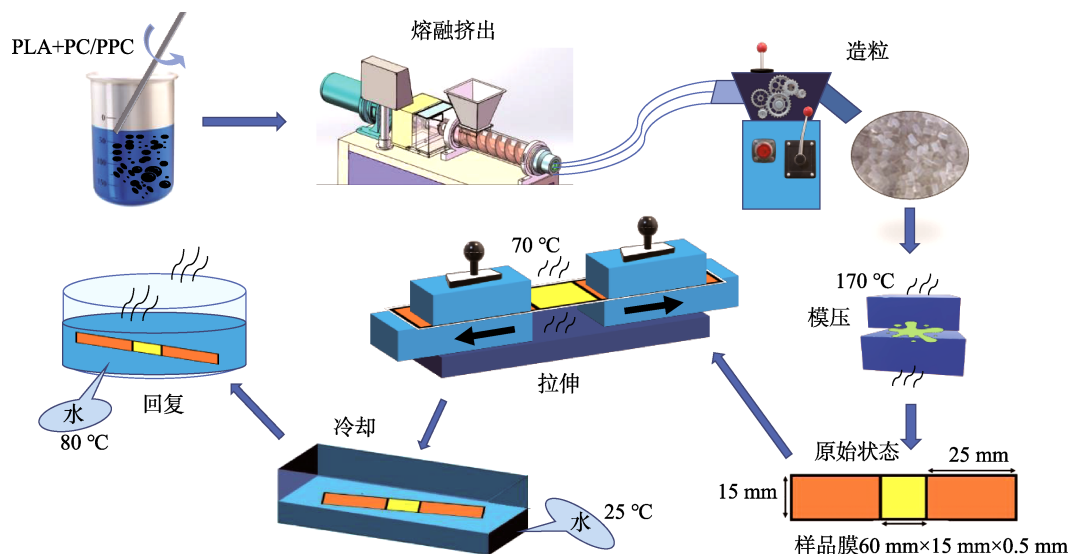


图 1 热收缩薄膜制备流程
Fig.1 Flow chart for preparation of heat shrinkable film

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\phi)\Delta H_{m0}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ϕ 为改性剂质量占样品总质量的质量分数; ΔH_m 为被测样品的熔融焓; ΔH_{m0} 为结晶度达到 100% 的样品的熔融焓, PLA 的 ΔH_{m0} 为 93.1 J/g^[18]。

2.3 X 射线衍射测试

将 PLA 薄膜置于石英玻璃模具凹槽内, 对试样进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, X 射线衍射仪工作电流为 20 mA, 工作电压为 30 kV, Cu 靶, XRD 扫描区间 2θ 为 $5^\circ \sim 45^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.4 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试

将 PLA 薄膜样品采用衰减全反射法 (ATR) 进行官能团位置和化学结构分析, 选择波数范围为 $500 \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 16 次。

2.5 迁移实验

迁移实验基于 ASTM D 1239—98 进行。将 PLA 薄膜样品在体积分数为 50% 无水乙醇中浸泡, 放入 30°C 的恒温箱, 经过一定时间后, 取出 PLA 薄膜样品放入 100°C 的对流烘箱烘干 2 h, 称量, 平衡读数为 0.01 mg, 按照式 (4) 计算迁移率 (ΔM)。对 3 个样本进行多次测试以获得平均值^[19]。

$$\Delta M = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中: m_1 测试前质量; m_2 测试后质量。

2.6 拉伸性能测试

根据 ASTM D638—22, 将样品膜制成标准哑铃状, 在室温下用 CMT4503 微机控制电子万能试验机测试薄膜的拉伸性能, 控制拉伸速度为 5 mm/min , 选取 5 个样品测试取平均值。

2.7 透氧性能测试

氧气透过率 (T_o) 在温度为 25°C 、相对湿度为 50% 的条件下测试。每组测试 3 个平行样, 取其平均值作为实验结果。氧气透过系数 (P_o) 通过式 (5) 进行计算^[11]。

$$P_o = \frac{T_o \times d}{\Delta p} \quad (5)$$

式中: d 薄膜的平均厚度; Δp 为薄膜两侧氧气压差, $\Delta p = 101.7\text{ kPa}$ 。

2.8 透光率及雾度测试

氧气透过率及雾度在温度为 25°C 、相对湿度为 50% 的条件下测试。每组测试 5 个平行样, 取其平均值作为实验结果。

3 结果与讨论

3.1 溶解度参数

为了预测 PC、PPC 和 PLA 的混溶性, 根据式 (6) 计算材料的溶解度参数^[20]:

$$\delta = \frac{\rho \sum F}{M_0} \quad (6)$$

式中: δ 为溶解度参数; ρ 为密度; F 为摩尔引力常数 (见表 1); M_0 为相对分子质量。

PC、PPC 和 PLA 的密度分别为 1.2、1.14、1.25 g/mL。由式 (6) 和表 1 计算得到 PC、PPC 和 PLA 的溶解度参数分别为 16.2、16.0、19.4 ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)^{1/2}, 相似的溶解度参数表明 PC 与 PLA、PPC 与 PLA 具有混溶性。

表 1 PLA、PC 和 PPC 的摩尔引力常数
Tab.1 Molar gravitational constants of PLA, PC and PPC

基团	$F/[(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1}]$
CH_3-	303.4
$-\text{COO}-$	668.2
>C<	65.5
$-\text{CH}_2-$	269.0
$-\text{O}-$	235.3
>C=O	538.1
$-\text{OH}$	462.0

3.2 改性剂迁移率分析

对 PLA/PC、PLA/PPC 2 种热收缩薄膜在拉伸回复过程中的迁移率进行了研究, 如图 2 所示, 可以清楚地观察到, 迁移率顺序从大到小为 PLA/PC_{streh}、PLA/PC_{rey}、PLA/PC_{orig}、PLA/PPC_{streh}、PLA/PPC_{rey}、PLA/PPC_{orig}。48 h 之后, PLA/PPC_{orig} 的迁移率稳定在 1.5%, PLA/PC_{orig} 的迁移率稳定在 7.2%, PPC 的迁移稳定性比 PC 的好, 这意味着, PPC 可以使 PLA 薄膜长期稳定。

3.3 热收缩性能分析

其热收缩过程如图 3 所示。聚乳酸热收缩膜的热收缩性能与分子链定向有关^[21]。分子链可以在玻璃化转变温度 (t_g) 以上被拉伸, 在温度 t_g 以下被定向, 当温度再次升高到 t_g 以上时, 分子链可以解取向^[22-24]。正是由于 PLA 分子链可以被定向和解取向, 所以在 t_g 以上 PLA 才具有热收缩性能。

从表 2 可以看出, PLA 和 PLA/PPC 的回复率 (R_r) 分别为 87.5%、83.3%, PLA/PC 的 R_r 仅有 27.5%。在拉伸后, PLA 和 PLA/PPC 的分子链可以被很好的定向, 当温度再次达到 t_g 以上时, 分子链解取向, 回复率较高; 而 PLA/PC 的分子链在拉伸后容易发生应力松弛, 很难被定向, 所以回复率较低^[25-26]。

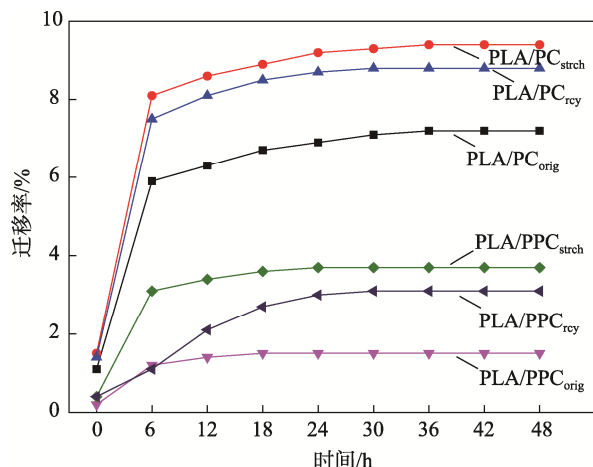


图2 PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜的迁移率
Fig.2 Mobility of PLA/PC and PLA/PPC
heat shrinkable films

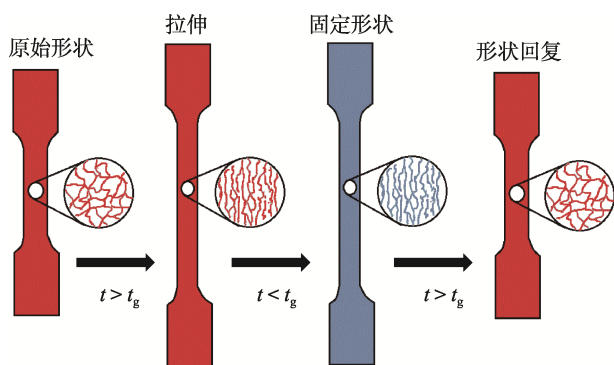


图3 热收缩过程
Fig.3 Schematic diagram of thermal
shrinkage process

表2 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜的
热收缩性能

Tab.2 Thermal shrinkage properties of
PLA, PLA/PC and PLA/PPC

样品	L_2/mm	L_3/mm	$R_t/\%$	$R_r/\%$
PLA	39.64	11.43	99.1	87.5
PLA/PC	39.28	36.32	98.2	27.5
PLA/PPC	39.44	12.00	98.6	83.3

注: L_2 为固定长度; L_3 为回复后长度。

如图4是使用FTIR分析PLA、PLA/PC、PLA/PPC 3种热收缩薄膜在拉伸回复过程中官能团位置和分子结构的变化情况。红外偏振光通过薄膜时,若其电矢量与样品中基团振动偶极矩改变的方向平行,基团的振动谱线具有最大的吸收强度,若其电矢量与样品中基团振动偶极矩改变的方向垂直,基团的振动谱线强度为0^[27]。由图4可知,红外光谱图特征峰存在的位置基本相同,1083 cm⁻¹对应C—O反对称伸缩振动峰,1185 cm⁻¹对应C—O—C伸缩振动吸收峰,1355 cm⁻¹和1452 cm⁻¹对应CH₃—

振动吸收峰,1747 cm⁻¹对应C=O振动吸收峰,这些都是PLA的典型特征峰。拉伸后,PLA_{stretch}、PLA/PC_{stretch}和PLA/PPC_{stretch}的特征峰吸收强度明显高于PLA_{orig}、PLA/PC_{orig}和PLA/PPC_{orig},这证实了拉伸可以提高分子链的取向度,使官能团排列得更加规整。

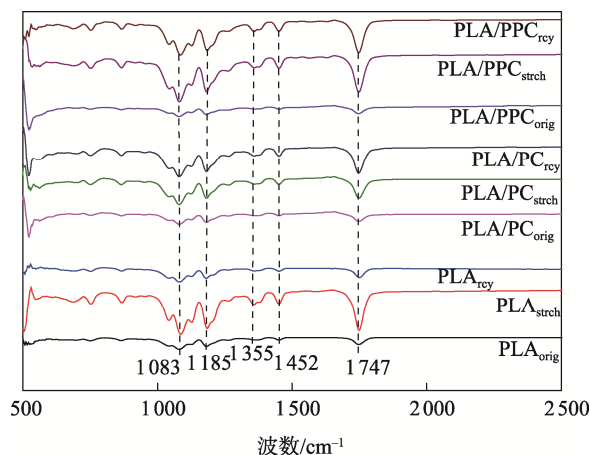


图4 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜的 FTIR 图

Fig.4 FTIR diagram of PLA, PLA/PC and
PLA/PPC heat shrinkable films

3.4 热学性能分析

对 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩薄膜在拉伸回复过程中的热学性能分析如图5a所有。表3为 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩薄膜在拉伸回复过程中热学特征参数。图5a显示, PLA、PLA/PPC 的玻璃化转变温度(t_g)呈现先升高后降低的趋势,熔点(t_m)则呈现先降低后升高的趋势^[28]。表3显示, PLA、PLA/PPC 的结晶度(X_c)先升高后降低。因为在拉伸后,结晶度增加,固定相增多,分子链能够被更好地定向,分子间作用力增强,所以 PLA_{stretch}、PLA/PPC_{stretch} 的 t_g 升高^[29];而且由于 t_g 升高,说明该热收缩膜的热变形温度得到提高,拓宽了该热收缩膜的使用温度。拉伸后,热收缩膜的厚度变薄,生成的片晶厚度较小,结晶缺陷增多,导致 t_m 降低。

图5b显示,拉伸后,PLA_{stretch}、PLA/PC_{stretch}、PLA/PPC_{stretch} 的衍射峰强度在各自的体系中是最强的,表3中的 X_c 显示 PLA_{stretch}、PLA/PC_{stretch}、PLA/PPC_{stretch} 的结晶度分别可以达到33.8%、37.8%、38.3%,说明在拉伸后,结晶度增大,分子链的取向度升高,薄膜的热收缩性能提高。

图5a和b显示,PLA/PC_{stretch}与PLA/PC_{recy}的DSC曲线和XRD曲线基本一致。从表3中可以看出,PLA/PC_{stretch}和PLA/PC_{recy}的 X_c 分别为37.8%、38.4%。因为PC是小分子,可以充分进入分子链之间,增加分子链的运动能力,分子链不能够被定向,拉伸后容易自动回缩,导致收缩能力变差,所以PLA/PC在回复前后的热学

性能和结晶度基本不变。

图 5a 显示, PLA/PC 和 PLA/PPC 的 t_g 要低于 PLA, 且 PLA/PC_{orig}、PLA/PPC_{orig} 出现冷结晶峰。这说明改性剂 PC、PPC 能够提高 PLA 分子链的运动能力, 改善柔韧性, 对 PLA 热收缩膜具有很好的增塑改性作用。PC 与 PPC 相比, PC 的 t_g 、 t_c 更低, 说明 PC 的增塑作用更好。PLA/PC 的 R_f 仅有 27.5%, 而 PLA/PPC 的 R_f 可以达到 83.3%, 因此, PPC 更适合改性 PLA。

3.5 力学性能分析

PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜在拉伸回复过程中的力学性能变化情况见图 6。从图 6a 和 b 中可以看到, PLA_{orig} 的拉伸强度为 47.3 MPa, 断裂伸长率为 9.6%, 加入改性剂 PC、PPC 后, 分子间作用力减弱, PLA/PC_{orig}、

PLA/PPC_{orig} 的拉伸强度分别降低至 16.8、23.6 MPa, 断裂伸长率分别提高至 26.6%、12.5%。在拉伸后由于分子链取向, 分子间作用力增强^[30], PLA_{streh}、PLA/PC_{streh}、PLA/PPC_{streh} 的力学强度分别提高到 89.8、64.7、29.6 MPa, 断裂伸长率分别增大到 15.9%、128.8%、19.9%。回复后, PLA_{rcy}、PLA/PC_{rcy}、PLA/PPC_{rcy} 的分子间作用力减弱, 拉伸强度分别降低至 61.1、23.9、14.2 MPa。在拉伸回复后, PC、PPC 充分进入分子链之间, 使分子链的运动能力进一步增强, 断裂伸长率分别继续增大至 21.0%、182.7%、41.6%。

改性剂 PC、PPC 可以降低 PLA 薄膜的拉伸强度, 提高其断裂伸长率; 拉伸可以增加分子链的取向, 提高拉伸强度和断裂伸长率。在改性剂和拉伸的双重作用下, PLA/PC、PLA/PPC 热收缩膜具有更好的力学性能。

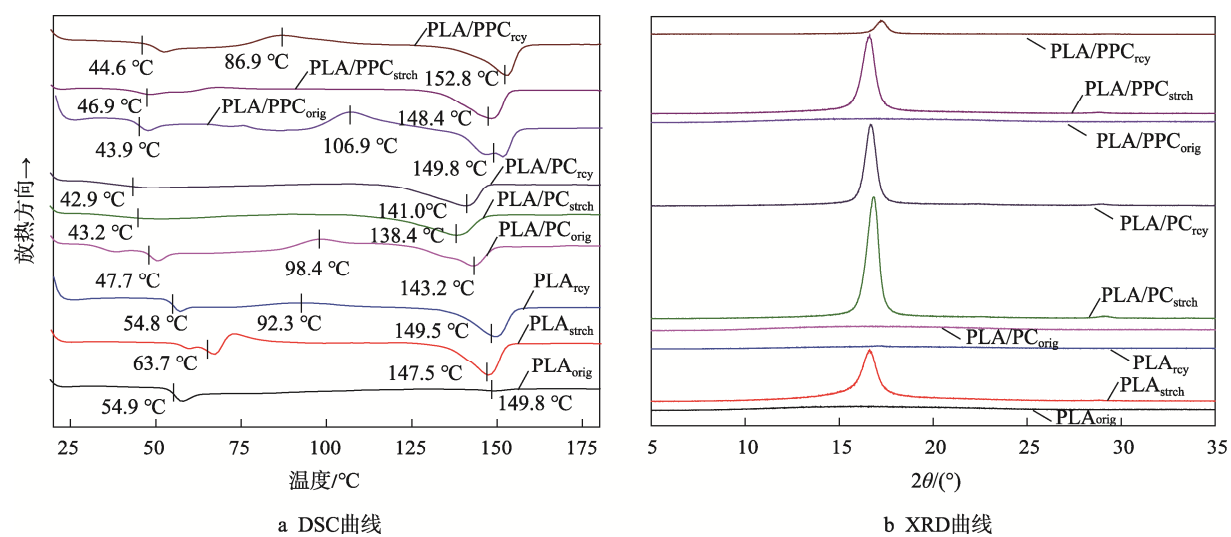


图 5 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜的 DSC 曲线图和 XRD 曲线
Fig.5 DSC curves and XRD curves of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

表 3 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热缩膜的热学特征参数
Tab.3 Thermal characteristic parameters of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

样品	状态	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_c/^{\circ}\text{C}$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	orig	54.9	—	149.8	—	0.8	0.9
	streh	63.7	—	147.5	—	31.5	33.8
	rcy	54.8	92.3	149.5	5.8	27.2	23.0
PLA/PC	orig	47.7	98.4	143.2	7.4	24.1	19.9
	streh	43.2	—	138.4	—	31.7	37.8
	rcy	42.9	—	141.0	—	32.2	38.4
PLA/PPC	orig	43.9	106.9	149.8	17.8	29.9	14.4
	streh	46.9	—	148.4	—	32.1	38.3
	rcy	44.6	86.9	152.8	11.6	28.9	20.6

3.6 透氧性能分析

PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 这 3 种热收缩膜在拉伸回复过程中的透氧性能分析见表 4。表 4 中显示, PLA、PLA/PC、PLA/PPC 3 种热收缩膜的氧气透过率 (T_o) 和氧气透过系数 (P_o) 都呈现出先降低后增加的变化规律。因为在拉伸后, 热收缩膜的分子链取向程度提高, 结晶度增加, 分子链排列的更加紧密, 氧气渗透难度增大, 所以拉伸后薄膜的 T_o 比拉伸前和回复后的都低。

PLA_{orig} 的 T_o 为 $1\ 887.8\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 加入 PC、PPC 改性后, PLA/PC_{orig}、PLA/PPC_{orig} 分别增大到 $2\ 071.1\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$ 、 $1\ 830.9\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 改性剂 PC、PPC 的加入, 降低了氧气透过难度。拉伸后, PLA/PC_{stsch} 的 T_o 为 $1\ 020.4\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 比 PLA_{stsch}

的 $774.6\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$ 要高。因为 PLA/PC_{stsch} 热收缩膜易发生应力松弛, 分子链取向程度降低, 氧气渗透难度减小, 所以 T_o 增大。PLA/PPC_{stsch} 的 T_o 为 $915.8\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$, 因为拉伸后 PLA/PPC_{stsch} 的分子链被定向, 规整度较高, 氧气渗透难度增大, 所以 T_o 较低, 阻隔性较高。回复后, 分子链取向度降低, 结晶缺陷变大, 氧气渗透难度降低, 因此, PLA_{rcy}、PLA/PC_{rcy}、PLA/PPC_{rcy} 的 T_o 分别可以达到 $1\ 911.9$ 、 $2\ 442.4$ 、 $2\ 936.3\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$ 。

PC 和 PPC 改性的 PLA 热收缩膜, 氧气渗透难度减小, 氧气透过率增大。拉伸后, PLA/PC 热收缩膜分子链易发生应力松弛, 取向程度降低, 氧气透过率增大; PLA/PPC 热收缩膜的分子链能够较好的定向, 规整度提高, 氧气透过率降低, 阻氧性能提高。

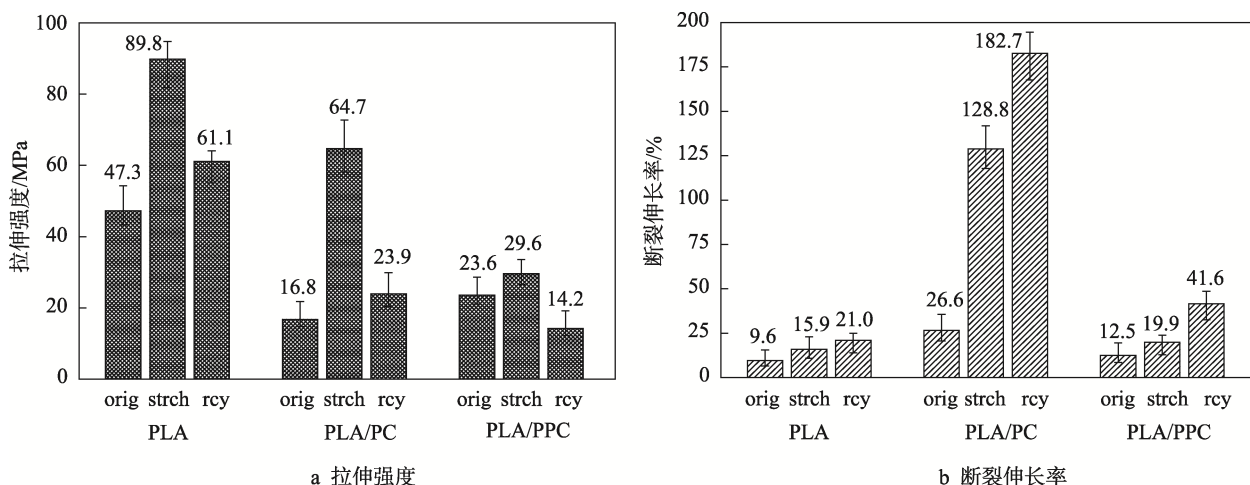


图 6 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩薄膜的拉伸强度和断裂伸长率
Fig.6 Tensile strength and elongation at break of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

表 4 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩薄膜的氧气透过分析
Tab.4 Oxygen permeability analysis of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

样品	状态	薄膜厚度 d/mm	氧气透过率 $T_o/(\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	氧气透过系数 $P_o/(\times 10^{-12}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
PLA	orig	0.50 ± 0.02	$1\ 887.8\pm 12.3$	9.3 ± 0.04
	stsch	0.24 ± 0.04	774.6 ± 7.5	1.8 ± 0.07
	rcy	0.42 ± 0.02	$1\ 911.9\pm 13.6$	7.9 ± 0.02
PLA/PC	orig	0.50 ± 0.02	$2\ 071.1\pm 9.3$	10.2 ± 0.03
	stsch	0.19 ± 0.03	$1\ 020.4\pm 6.2$	1.9 ± 0.04
	rcy	0.26 ± 0.02	$2\ 442.4\pm 16.5$	6.2 ± 0.06
PLA/PPC	orig	0.50 ± 0.02	$1\ 830.9\pm 8.3$	9.1 ± 0.04
	stsch	0.21 ± 0.03	915.8 ± 4.8	1.9 ± 0.03
	rcy	0.39 ± 0.02	$2\ 936.3\pm 11.5$	11.3 ± 0.02

3.7 透光率及雾度分析

对 PLA、PLA/PC、PLA/PPC 在拉伸回复过程中的透光率及雾度分析见表 5。表 5 显示, PLA_{orig} 、 PLA/PC_{orig} 和 PLA/PPC_{orig} 的透光率保持在 91%左右。PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 在拉伸回复过程中的透明性比较见图 7。从图 7 看出, 透过热收缩膜, 可以清晰地看到下面的文字。4 倍拉伸后, 由于结晶度升高, PLA_{strch} 、 PLA/PC_{strch} 、 PLA/PPC_{strch} 的透光率分别降低至 89.6%、89.1%、88.2%, 雾度分别升高至 5.7%、6.1%、9.1%。80 °C 回复后, PLA_{rcy} 、 PLA/PC_{rcy} 、 PLA/PPC_{rcy} 的回复率分别为 87.5%、27.5%、83.3%, 而透光率始终保持在 90%左右。说明该热收缩膜经过拉伸回复, 不会对透明性产生影响。

表 5 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜的透光率和雾率分析
Tab.5 Analysis of light transmittance and fog rate of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

Sample	状态	透光率/%	雾度%
PLA	orig	91.32	4.49
	strch	89.6	5.7
	rcy	90.42	5.13
PLA/PC	orig	91.28	5.74
	strch	89.1	6.1
	rcy	90.01	5.89
PLA/PPC	orig	90.89	8.69
	strch	88.2	9.1
	rcy	89.54	8.88

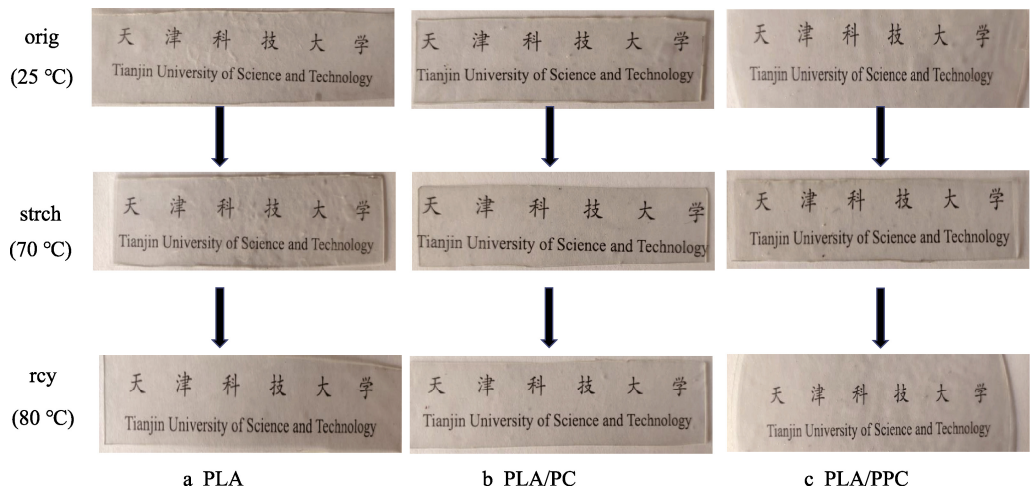


图 7 PLA、PLA/PC 和 PLA/PPC 热收缩膜透明性分析
Fig.7 Analysis of transparency of PLA, PLA/PC and PLA/PPC heat shrinkable films

4 结语

通过研究 PC、PPC 改性的 PLA 热收缩薄膜可知, 改性后 PLA/PC 的 t_g 约为 43 °C, 拉伸强度下降至 16.8 MPa, 断裂伸长率提高至 26.6%, 证实 PC 可以改善 PLA 分子链的运动能力, 提高 PLA 热收缩膜的柔韧性。PLA/PC 热收缩膜拉伸后, 容易发生应力松弛, 分子链不能够被定向, 因此, R_r 仅有 27.5%, T_o 升高至 1 020.4 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot Pa)$ 。
PLA/PPC 热收缩膜的 t_g 保持在 46 °C左右, 拉伸强度降低至 23.6 MPa, 断裂伸长率提高至 12.5%, PPC 可以提高 PLA 热收缩膜的柔韧性。拉伸后, 结晶度增大, 分子链被很好的定向, 因此 R_r 可以达到 83.3%。PLA/PPC_{strch} 的 T_o 为 915.8 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot Pa)$, 在拉伸后由于分子链定向, 氧气渗透难度增大, 因此 PLA/PPC_{strch} 的 T_o 较低, 阻氧性能提高。

综上所述, PLA/PPC 热收缩膜的回复率更高, 阻氧性能更好, PPC 比 PC 更适合用于改性 PLA 热收缩薄膜。为制备性能优越的 PLA 热收缩膜以及推动 PLA 热收缩膜的市场化应用提供了良好的理论基础。

参考文献:

[1] LENG J, LAN X, LIU Y, et al. Shape-Memory Polymers and Their Composites: Stimulus Methods and Applications[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(7): 1077-1135.
[2] ZARE M, PRABHAKARAN M P, PARVIN N, et al. Thermally-Induced Two-Way Shape Memory Polymers: Mechanisms, Structures, and Applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 37(4): 706-720.

- [3] KHANKRUA R, PONGPANIT T, PANEETJIT P, et al. Development of Pla/Eva Reactive Blends for Heat-Shrinkable Film[J]. *Polymers*, 2019, 11: 1925.
- [4] 范国超, 王格格, 陈姿含, 等. 形状记忆聚合物的研究与发展[J]. *包装工程*, 2020, 41(13): 124-130.
- FAN Guo-chao, WANG Ge-ge, CHEN Zi-han, et al. Research and Development of Shape Memory Polymers[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(13): 124-130.
- [5] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(05): 109-116.
- DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress on Modification of Poly(lactic acid) for Packaging [J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(5): 109-116.
- [6] MARTA M, SIKORSKA W, JANECEK H, et al. (Bio)Degradable Polymeric Materials for a Sustainable Future-Part 1. Organic Recycling of Pla/Pbat Blends in the Form of Prototype Packages with Long Shelf-Life[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 447-454.
- [7] ASHOTHAMAN A, SUDHA J, SENTHILKUMAR N. A Comprehensive Review on Biodegradable Polylactic Acid Polymer Matrix Composite Material Reinforced with Synthetic and Natural Fibers[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 7: 47-58.
- [8] SUN H, LIANG Y, THOMPSON M P, et al. Degradable Polymers Via Olefin Metathesis Polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 120(10): 14-27.
- [9] OOSTERBEEK R N, ZHANG X C, BEST S M, et al. The Evolution of the Structure and Mechanical Properties of Fully Bioresorbable Polymer-Glass Composites During Degradation[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 10: 91-94.
- [10] TSAI C C, WU R J, CHENG H Y, et al. Crystallinity and Dimensional Stability of Biaxial Oriented Poly(Lactic Acid) Films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(8): 1292-1298.
- [11] 于振菲, 吴佳鑫, 赵子龙, 等. 聚乳酸单轴拉伸膜的包装特性研究[J]. *包装工程*, 2014, 35(1): 23-27.
- YU Zhen-fei, WU Jia-xin, ZHAO Zi-long, et al. Study on Packaging Characteristics of Polylactic acid Uniaxial Stretch Film [J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(1): 23-27.
- [12] WANG S, MA Y, DENG Z, et al. Effects of Fused Deposition Modeling Process Parameters on Tensile, Dynamic Mechanical Properties of 3d Printed Polylactic Acid Materials[J]. *Polymer Testing*, 2020, 86(10): 64-83.
- [13] 张启纲, 樊鹏鹏, 蔡文彬. 纵向拉伸工艺对聚酯热收缩膜拉伸强度和收缩率的影响[J]. *塑料包装*, 2021, 31(3): 12-14.
- ZHANG Qi-gang, FAN Peng-peng, CAI Wen-bin. Effect of Longitudinal Drawing Process on Tensile Ttrength and Shrinkage of Polyester Heat Shrinkable Film [J]. *Plastic Packaging*, 2021, 31(3): 12-14.
- [14] 魏海英, 郭红革. 聚乳酸薄膜材料的阻隔性研究进展[J]. *包装工程*, 2017, 38(11): 23-29.
- WEI Hai-ying, GUO Hong-ge. Research Progress on Barrier Properties of Polylactic Acid Film Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(11): 23-29.
- [15] HISA AKI T, OKUMURA K, HAYASHI S, et al. Thermomechanical Constitutive Model of Shape Memory Polymer[J]. *Mechanics of Materials*, 2001, 33(10): 545-554.
- [16] HU J, ZHU Y, HUANG H, et al. Recent Advances in Shape-Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1720-1763.
- [17] KALITA N K, NAGAR M K, MUDENUR C, et al. Biodegradation of Modified Poly(Lactic Acid) Based Biocomposite Films under Thermophilic Composting Conditions[J]. *Polymer Testing*, 2019, 76: 522-536.
- [18] RUZ-CRUZ M A, HERRERA-FRANCO P J, FLORES-JOHNSON E A, et al. Thermal and Mechanical Properties of Pla-Based Multiscale Cellulosic Biocomposites[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 485-495.
- [19] LIU T, JIANG P, LIU H, et al. Performance Testing of a Green Plasticizer Based on Lactic Acid for Pvc[J]. *Polymer Testing*, 2017, 61: 205-213.
- [20] WAN T, YANG G, DU T, et al. Tri-(Butanediol- Monobutyrate) Citrate Plasticizing Poly(Lactic Acid): Synthesis, Crystallization, Thermal, and Mechanical Properties[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(1): 205-213.
- [21] KIM K C, JANG S S. Molecular Dynamics Simulation Study on the Structural Properties of Poly (Ethylene Terephthalate) under Uniaxial Extension and Thermal Shrinkage Processes[J]. *Current Applied Physics*, 2018, 18(1): 19-26.
- [22] TENG J, MIN B, WANG Z, et al. Thermodynamic and Viscoelastic Constitutive Model of Tpi/Hdpe Hybrid Shape Memory Polymer[J]. *Polymer Testing*, 2021, 103: 107-349.

- [23] YAN C, YANG Q, LI G. A Phenomenological Constitutive Model for Semicrystalline Two-Way Shape Memory Polymers[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 177: 105-552.
- [24] FLORES I, ETXEBERRIA A, IRUSTA L, et al. Pet-Ran-Pla Partially Degradable Random Copolymers Prepared by Organocatalysis: Effect of Poly(L-Lactic Acid) Incorporation on Crystallization and Morphology[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8647-8659.
- [25] LUO W, WANG J, GUO Y, et al. Role of Stress Relaxation in Stress-Induced Polymer Crystallization[J]. *Polymer*, 2021, 235: 124-306.
- [26] PANAHI-SARMAD M, ABRISHAM M, NOROOZI M, et al. Deep Focusing on the Role of Microstructures in Shape Memory Properties of Polymer Composites: A Critical Review[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 280-303.
- [27] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 第 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2019: 67-69.
- HUA You-qing, JIN Ri-guang. *Polymer Physics*[M]. 5th edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2019: 67-69.
- [28] ZHAO Q, QI H J, XIE T. Recent Progress in Shape Memory Polymer: New Behavior, Enabling Materials, and Mechanistic Understanding[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 79(120): 49-50.
- [29] GUO Q, ZHENG H. Miscibility and Crystallization of Thermosetting Polymer Blends of Unsaturated Polyester Resin and Poly(ϵ -Caprolactone)[J]. *Polymer*, 1999, 40(3): 637-646.
- [30] DARGENT E, GRENET J, AUVRAY X. Thermal Behaviour of Drawn Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate) Films[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 41(6): 1409-1415.

责任编辑: 曾钰婵