

GTA 改性的 PLA/PHB 复合包装膜性能研究

秦晓芳, 王建清, 马修钰
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究三乙酸甘油酯 (GTA) 对 PLA/PHB 包装膜性能的影响。通过添加 GTA 提高 PLA 与 PHB 的相容性, 改善包装膜的力学和透湿透氧性能。**方法** 以 GTA 为增塑剂, 聚乳酸 (PLA) 和聚 β -羟基丁酸酯 (PHB) 为原料, 利用熔融共混吹膜的方法制备 PLA/PHB 复合膜, 通过对复合材料的 DSC 测试, 以及透湿透氧性能、力学性能和红外光谱分析, 研究 GTA 质量分数不同时对复合材料的拉伸性能、断裂伸长率、透湿透氧性能和相容性的影响。**结果** 随着 GTA 含量的增加, 薄膜拉伸强度整体呈下降趋势, 同时断裂伸长率不断增大。当 GTA 质量分数大于 4% 时, 拉伸强度急剧下降, 断裂伸长率由原先的快速增长变为缓慢增长。透湿性能随 GTA 质量分数的增加先不断增大后减小, 透氧性能增长不明显。通过 DSC 图结合包装膜断面结构微观图发现, GTA 的加入减弱了聚合物分子链段之间的作用力, 促进了链段的运动, 使得薄膜断面上的微孔消失, 形成层状结构。**结论** GTA 的加入改善了 PLA 和 PHB 的相容性, 并且在 GTA 质量分数为 4% 时, 复合包装膜既具有较好的拉伸性能和断裂伸长率, 还具有较好的透湿透氧性能。

关键词: GTA; PLA; PHB; 复合包装

中图分类号: TB484; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)03-0089-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.03.017

Properties of GTA Modified PLA/PHB Composite Packaging Film

QIN Xiao-fang, WANG Jian-qing, MA Xiu-yu
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of glyceride triacetate (GTA) on the properties of PLA/PHB packaging film. By adding GTA, the compatibility of PLA with PHB, and the water vapor permeability and oxygen permeability of the packaging film were improved. PLA/PHB composite film were prepared by melt blending for film blowing with GTA as plasticizer, and polylactic acid (PLA) and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) as raw materials. The effects of different GTA mass fractions on the tensile property, elongation at break, water vapor permeability and oxygen permeability and compatibility of the composites through the DSC test of the composites and analysis on the water vapor permeability and oxygen permeability, mechanical property and infrared spectroscopy were studied. With the GTA content increased, the tensile strength of the film decreased integrally, but the elongation at break showed a tendency to increase. When the mass fraction of GTA was more than 4%, the tensile strength decreased sharply, and the elongation at break increased rapidly first and then slowly. The water vapor permeability increased firstly and then decreased with the increase of GTA mass fraction, and the oxygen permeability showed no significant increase. By observing the DSC diagram and the microgram of the packaging film section, it was found that the addition of GTA weakened the force acted between the polymer molecular chain segments and promoted the movement of chain segments, making the pores of the film cross section disappeared to form a layered structure. The addition of GTA improves the compatibility of PLA and PHB. When the mass fraction of GTA was 4%, the composite packaging film has better tensile property and elongation at break with better wa-

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 国家科技支撑计划 (2015BAD16B05)

作者简介: 秦晓芳 (1991—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料与包装技术。

通信作者: 王建清 (1953—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为包装材料与包装技术。

ter vapor permeability and oxygen permeability.

KEY WORDS: GTA; PLA; PHB; composite packaging

聚乳酸 (PLA) 是一种可再生的聚合物。它的物理性能和加工性能较好, 并且具有良好的降解性能^[1]。废弃后的聚乳酸可降解为二氧化碳和水, 对人体无毒害作用, 并且对环境无污染, 因此已成为可再生性环保型材料的研究热点^[2-3]。聚β-羟基丁酸酯(PHB)是一种生物相容性较好并且可完全降解的微生物合成型塑料^[4-5], 将 PHB 与 PLA 按不同比例熔融共混^[6-9], 可以得到力学性能、透湿透氧系数均较好的 PLA/PHB 复合膜。将得到的复合膜在扫描电镜下观察, 发现 PLA/PHB 共混材料断面结构存在较多小孔, 表现出高度的不相容现象, 因此考虑采用增塑剂改善 2 种聚合物之间的相容性, 同时增加膜材料的柔韧性与延展性^[10-13]。对于 PLA/PHB 复合膜来说, 增塑剂的选择需要具备可生物降解性并且无毒、无害, 同时能够显著降低 PLA 的玻璃化转变温度, 以增加复合材料的拉伸性能^[14-17]。GTA 全称为三乙酸甘油酯, 为无色油状液体, 有微弱果香、肉甜的味道, 与 PLA 具有很好的相容性, 对改善 PLA 的结晶性能具有较好的效果。文中以 GTA 为增塑剂对复合材料进行改性, 研究 GAT 对 PLA/PHB 复合材料的力学性能, 透湿透氧性能, 对 PLA 和 PHB 相容性的影响。

1 实验

1.1 材料

材料: PHB, EM10080, 深圳意可曼生物科技有限公司; PLA, REVODE219C, 浙江海正生物材料股份有限公司; GAT, 分析纯, 天津市博迪化工股份有限公司。

1.2 仪器

仪器: 造粒机与哈普转矩流变仪 (RM-200A, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司)、塑料吹膜辅机 (SJM-F300, 沈阳新微电机厂)、电子万能试验机 (3369, 美国英斯特朗公司)、差示扫描量热仪 (DSC8000, 美国铂金埃尔默公司)、傅里叶红外光谱仪 (VECTOR 22, 布鲁克仪器公司)、扫描电子显微镜 (SU-1510, 日本日立公司)、透气试验仪 (GDP-C, 德国 BRUGGER 公司)、薄膜厚度仪 (DRK203A, 济南德瑞克仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9420A, 巩义市予华仪器有限责任公司)。

1.3 方法

1) 复合膜的制备。首先通过高速混合机将 PLA 和 PHB 按照质量比 7:3 的比例与不同质量分数的

GTA 混合均匀, 然后通过流变仪重复熔融造粒 2 次, 最后制得薄膜 (挤出吹塑法), 其中 GTA 质量分数为 0, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 挤出工艺参数见表 1。

表 1 造粒和吹膜工艺参数
Tab. 1 Process parameters of pelleting and blown film

工艺参数	1区温度/℃	2区温度/℃	3区温度/℃	4区温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	牵引速度/(r·min ⁻¹)
造粒	170	180	190	180	40	40
吹膜	175	180	190	175	25	20

2) 薄膜的 DSC 测试。称取母粒 (2 次造粒后) 6 mg 于坩埚中, 然后放入差示扫描量热仪中在氮气环境下进行测试, 升温范围-20~200 ℃, 升温速率为 10 ℃/min。

3) 力学性能。依据 GB/T 1040.3—2006^[18]和 GB/T 6672—2001^[19]对薄膜拉伸性能进行测试, 并对薄膜厚度进行测量。将试样裁剪成 13 cm×1 cm 的长条, 每组做 5 个平行样品。有效拉伸长度定为 50 mm, 拉伸速度设置为 50 mm/min。

4) 透氧性能。依据 GB/T 1038—2000 采用压差法对薄膜的透氧性能进行测试。将试样裁剪为 12 cm×12 cm, 每组取 3 个平行样, 在温度为 (23±2) ℃、相对湿度为 50%环境下平衡 24 h 之后进行测试, 薄膜的透气率可在 GDP-C 透气仪上直接读出。薄膜的透气性能一般采用透气系数来表示, 这避免了薄膜厚度对其的影响, 计算公式为:

$$P = 1.1574 \times 10^{-9} Qd \quad (1)$$

式中: P 为透气系数 (cm³·cm/(cm²·s·Pa)); Q 为透气率 (cm³/(m²·d·0.1 MPa)); d 为试样厚度 (μm)。

5) 透湿性能。依据 GB/T 1037—88 采用杯式法对薄膜的透湿性能进行测试。测试时将薄膜裁成直径约 65 mm 的圆片, 覆在透湿杯 (内装有干燥剂) 上, 用石蜡密封。将封好的透湿杯称量后放入恒温恒湿箱中, 在温度为 38 ℃、相对湿度为 90%环境下进行透湿测试。每隔 24 h 拿出透湿杯, 再在干燥器 ((23±2) ℃环境下) 中平衡 30 min 后称量, 计算质量增值。当 2 次实验结果之间相比不大于 5% 时, 测试终止。由透湿杯的质量增量可计算出薄膜的水蒸汽透过量, 用透湿系数来表示, 计算见式 (2)。

$$WVT = \frac{24 \cdot \Delta m}{A \cdot t} \quad (2)$$

式中: WVT 为水蒸汽透过量 (g/(m²·24 h)); t 为质量增量稳定后 2 次时间间隔 (h); Δm 为 t 时间内质量增量 (g); A 为试样透水蒸汽面积 (m²)。

$$P_v = 1.157 \times 10^{-9} \times \frac{WVT \cdot d}{\Delta p} \quad (3)$$

式中: P_v 为水蒸汽透过系数($\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$); Δp 为试样两侧的水蒸汽压差(Pa); d 为试样厚度(cm)。

6) 红外光谱分析。截取适合大小的薄膜试样置于测试样品台上, 将其在分辨率 4 cm^{-1} 下, 波长范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 内扫描 16 次。

7) 微观形态分析。制样前先用少量乙醇和蒸馏水将薄膜表面擦拭干净, 然后将其晾干(常温下), 裁成面积约为 $5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 在液氮中脆断得到断面样品。将薄膜断面样品(断面朝上)粘到载物台上喷金, 通过扫描式电子显微镜对试样的断面结构进行观察。

2 结果与讨论

2.1 不同 GTA 质量分数对 PLA/PHB 薄膜的热学性能的影响

从图 1 中可以看出, 随着增塑剂 GTA 的加入, 材料的熔融峰温度出现了微弱降低的现象。这说明当共混物中加入增塑剂 GTA 后, 聚合物分子链段的运动加剧, 使得分子链段在比原先低的温度下就可以进行规则排列产生结晶区。整体上随着 GTA 质量分数的增加, 熔融峰温度缓慢降低, 分子链段的运动慢慢加快。从图 1 中还可以发现, GTA 的加入使得共混体系从原有的 2 个峰值逐渐变成一个峰, 说明 GTA 对共混体系的改性作用明显, 相容性得到改善。

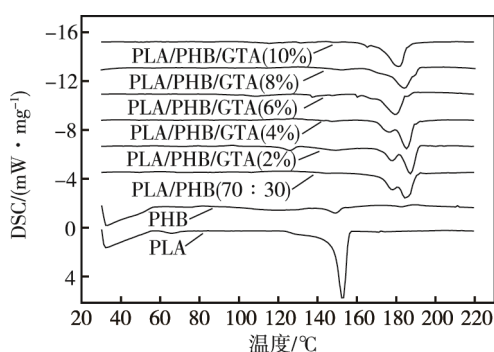


图 1 不同质量分数 GTA 对 PLA/PHB 材料 DSC 的影响
Fig. 1 Effect of different mass fractions of GTA on DSC of PLA/PHB

2.2 不同 GTA 质量分数对 PLA/PHB 薄膜力学性能的影响

分析图 2 可知, 薄膜的断裂伸长率呈上升趋势, 不断增大, 同时拉伸强度有所减小, 呈下降趋势。这是由于 GTA 的加入使得聚合物分子链段之间的作用力减弱, 导致各个分子链相互之间更加容易相互滑动^[20], 从而使得薄膜的断裂伸长率增大。从图 2 中可以发现当 GTA 的质量分数小于 4% 时, 薄膜的断裂伸长率增

长快速且拉伸强度下降缓慢。当质量分数大于 4% 时, 薄膜的拉伸强度急剧下降且断裂伸长率增幅降低, 因此当 GTA 质量分数为 4% 时, 薄膜的力学性能较优。一方面有较好的断裂伸长率, 另一方面材料的拉伸强度没有过多下降。

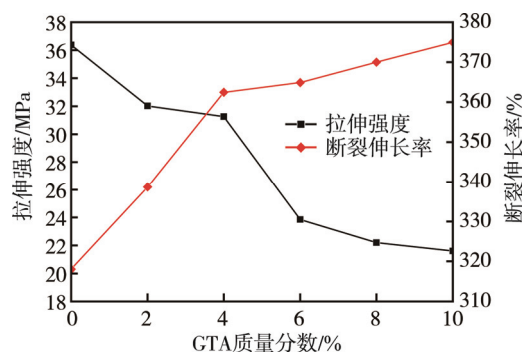


图 2 不同 GTA 质量分数对薄膜力学性能的影响
Fig. 2 Effect of different GTA mass fractions on mechanical properties of film

2.3 不同 GTA 质量分数对 PLA/PHB 薄膜透湿透氧性能的影响

从图 3 可知, 薄膜的透湿系数整体上是随着 GTA 质量分数的增加呈现增大后减小的趋势, 这是因为加入增塑剂 GTA 后, 薄膜中聚合物分子链间的作用力减弱, 导致分子链段之间的空隙变大, 使得水分子能够更容易地从改性后的 PLA/PHB 薄膜中的层状通道进入, 故而透湿量增加。6 组薄膜的透氧系数随 GTA 质量分数增加增幅不是非常明显, 说明 GTA 对薄膜的透氧性能影响不大。综合来看, 当 GAT 质量分数为 4% 和 6% 时, 具有较好的透湿性能和透氧性能。

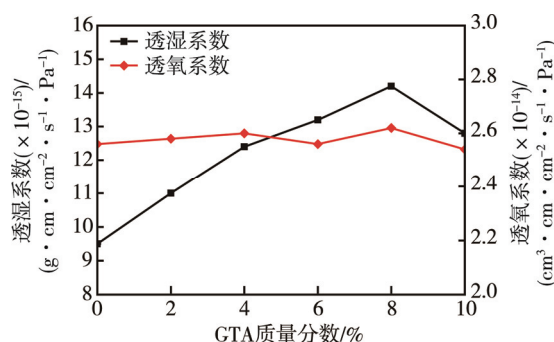


图 3 不同 GTA 质量分数对薄膜透湿透氧性能的影响
Fig. 3 Effect of different GTA mass fractions on water vapor and oxygen permeability of film

2.4 PLA/PHB/GTA 薄膜红外分析

PLA/PHB 复合包装膜加入增塑剂 GTA 前后薄膜的红外光谱见图 4, 波长范围为 $500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。图 4 中 $2998, 2948, 2880 \text{ cm}^{-1}$ 处为饱和烷烃伸缩振动峰。从图 4b 中可清晰看到 $500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的各个峰。 1751 cm^{-1} 处为典型非对称羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振

动峰, 1180 cm^{-1} 处为 C—O—C 不对称振动峰, 1083 cm^{-1} 处为 C—O—C 对称振动峰, 1043 cm^{-1} 处为 C—CH_3 伸缩振动峰。 1360 cm^{-1} 处为 CH 变形后的不对称峰, 1382 cm^{-1} 处为 CH_3 对称变形峰, 1722 cm^{-1} 处为羰基结晶伸缩振动峰。在 1740 cm^{-1} 处有一个很小的峰值, 这个主要与 PHB 的无定形态有关, 表明 PHB 呈现轻微的非晶成分。从图 4 中分析得到加入 GTA 后红外光谱与 PLA/PHB 的光谱相比无变化, 说明 GTA 并未与 PLA/PHB 发生化学反应。

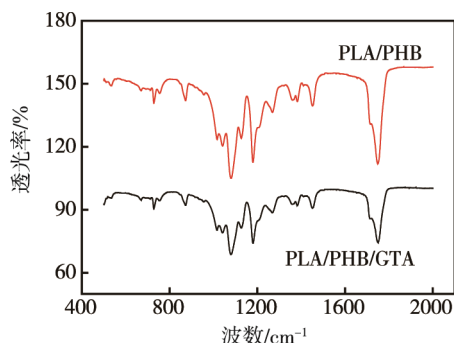


图 4 PLA/PHB/GTA 薄膜红外光谱
Fig.4 IR spectra of PLA/PHB/GTA film

2.5 PLA/PHB/GTA 薄膜的断面微观结构

综合以上实验结论, 选用 GTA 质量分数为 4% 的薄膜进行断面微观结构的观察见图 5。由图 5a 中可看出, 未加入 GTA 的 PLA/PHB 复合包装膜断面中孔洞结构较大且数量多, 颗粒分布不均匀。随着 GTA 的加入, 由图 5b 可发现其断面处由原来的孔洞结构

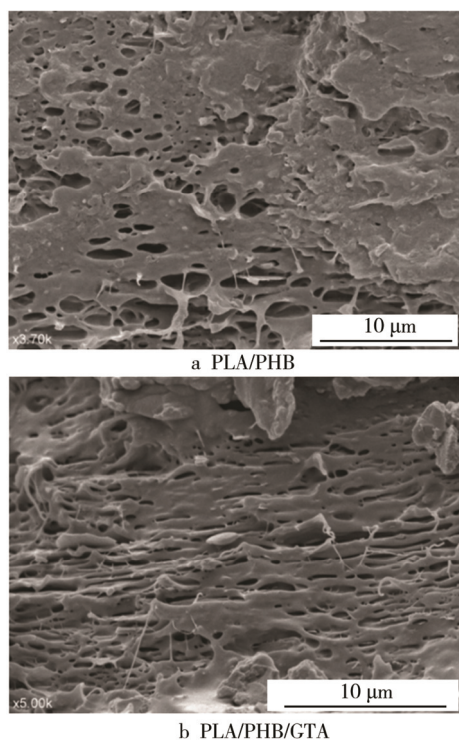


图 5 GTA 改性前后 PLA/PHB 膜断面结构

Fig.5 Section structure of PLA/PHB film modified by GTA

变成微孔且数量减少, 形成现在的层状结构, 颗粒分布较之前变均匀。这是由于增塑剂 GTA 的加入, 起到了相当于润滑剂的作用, 分子链段之间更容易移动, 从而使得 PLA 与 PHB 之间的相容性较之前变好, 改善了原有孔洞结构, 形成层状结构。

3 结语

采用 GTA 为增塑剂对 PLA 和 PHB 共混材料进行改性, 其质量分数分别为 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 时的实验结果发现, 随着 GTA 质量分数的增大, 薄膜的断裂伸长率和透湿系数整体呈现上升趋势, 拉伸强度下降。当 GTA 质量分数为 4% 时, 薄膜具有较好的断裂伸长率, 而且拉伸强度没有下降过多, 此时薄膜具有较好的透湿和透氧性能。通过扫描电镜观察改性后的薄膜, 发现断面处由原先的孔洞结构变为层状结构, DSC 结果同时表明, 加入 GTA 后 PLA 与 PHB 的相容性有所提高。

参考文献:

- [1] 梁敏, 王羽, 宋树鑫, 等. 生物可降解高分子材料在食品包装中的应用[J]. 塑料工业, 2015(10): 1—5.
LIANG Min, WANG Yu, SONG Shu-xin, et al. Application of Biodegradable Materials in Food Packaging[J]. China Plastics Industry, 2015(10): 1—5.
- [2] MARTIN O, AVEROUS L. Poly (Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems[J]. Polymer, 2001, 42: 6209—6219.
- [3] GAJRIA A M, DAVE V, GROSS R A, et al. Miscibility and Biodegradability of Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(Vinyl Acetate)[J]. Polymer, 1996, 37: 437—444.
- [4] 李晓萌. 可生物降解材料 P34HB 的改性研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2012.
LI Xiao-meng. Study on the Modification of Biodegradable Material P34HB[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2012.
- [5] DIAS D S, CRESPI M S, KOBELNIK, et al. Calorimetric and SEM Studies of PHB-PET Polymeric Blends[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2009, 97(2): 581—584.
- [6] ARMENTANO I, FORTUNATI E, BURGOS N, et al. Bio-Based PLA-PHB Plasticized Blend Films: Processing and Structural Characterization[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2): 980—988.
- [7] 王旭. 生物可降解 PLA/P (3HB-co-4HB) 共混物的相容性及结晶行为[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
WANG Xu. Miscibility and Crystallization Behavior of Bioderadable Poly (Latic Acid)/Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) Blends[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [8] 朱茂电, 戚亚光. 聚乳酸改性研究进展[J]. 广东化

- 工, 2010, 37(3): 49—51.
- ZHU Mao-dian, QI Ya-guang. Research Progress of Modification of Polylactic Acid[J]. Guan Ddong Chemical Industry, 2010, 37(3): 49—51.
- [9] 马佳. 聚乳酸合成和改性[J]. 聚酯工业, 2014, 27(3): 5—9.
- MA Jia. Synthesis and Modification of Polylactic Acid [J]. Polyester Industry, 2014, 27(3): 5—9.
- [10] MISTRIOTIS A, BRIASSOULIS D, GIANNOULIS A, et al. Design of Biodegradable Bio-Based Equilibrium Modified Atmosphere Packaging (EMAP) for Fresh Fruits and Vegetables by Using Micro-Perforated Poly-Lactic Acid (PLA) Films[J]. Postharvest Biology & Technology, 2016, 111: 380—389.
- [11] ANDERSON J M, SHIVE M S. Biodegradation and Biocompatibility of PLA and PLGA Microspheres[J]. Advanced drug Delivery Reviews, 2012, 64: 72—82.
- [12] JIANG L, WOLCOTT M P, ZHANG J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 199—207.
- [13] 颜克福, 何继敏, 李珊珊, 等. 聚乙二醇/滑石粉共混改性聚乳酸及吹塑薄膜性能的研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(5): 98—101.
- YAN Ke-fu, HE Ji-min, LI Shan-shan, et al. Blending Modification of Poly (Lactic Acid) with Polyethylene Glycol/Talcum Powder and Properties of the Blown Film. China Plastics Industry, 2015, 43(5): 98—101.
- [14] 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, et al. Effect of Plasticizers On Performance of PLA[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2008, 20(2): 41—44.
- [15] 俞秋燕, 严灵芝, 刘翔, 等. 聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料制备及性能[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 28—32.
- YU Qiu-yan, YAN Ling-zhi, LIU Xiang, et al. Preparation and Performance of Poly(Lactic Acid)/Modified Cellulose Nanocrystal Composite Materials[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 28—32.
- [16] 王波, 王克智, 巩翼龙. 环保型增塑剂的研究进展[J]. 塑料工业, 2013(5): 12—15.
- WANG Bo, WANG Ke-zhi, GONG Yi-long. Research Progress of Environment-Friendly Plasticizers[J]. China Plastics Industry, 2013(5): 12—15.
- [17] 杨楠, 王希媛, 翁云宣, 等. 三乙酸甘油酯对 PLA/PBAT 共混体系性能影响[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 839—847.
- YANG Nan, WANG Xi-yuan, WENG Yun-xuan, et al. Effect of Glyceryl Triacetate on Properties of PLA/PBAT Blends[J]. Journal of Biotechnology, 2016, 32 (6): 839—847.
- [18] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测定[S].
- GB/T 1040.3—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties[S].
- [19] GB/T 6672—2001, 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法[S].
- GB/T 6672—2001, Plastics Film and Sheeting-Determination of Thickness by Mechanical Scanning[S].
- [20] 李骥, 盛德琨, 杨宇明, 等. 聚乳酸/三乙酸甘油酯的热力学和老化性能研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(11): 86—89.
- LI Ji, SHENG De-kun, YANG Yu-ming, et al. Thermal and Aging Properties of PLA/GTA[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11): 86—89.