

PLA/PCL 共混膜的制备及性能研究

李真, 张德浩, 孙浩霖, 江贵长
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究 PCL 含量对 PLA/PCL 共混包装膜性能的影响, 以改善 PLA 的韧性。**方法** 将不同质量比的 PLA 和 PCL 树脂均匀混合, 而后熔融挤出吹膜制得 PLA/PCL 共混膜。对制得的共混膜进行力学性能测试, 获得拉伸强度和断裂伸长率, 再通过扫描电镜分析观察其微观断面, 采用 DSC 测试分析其熔融结晶行为, 通过氧气透过性能和透湿性能的测试获得其阻隔性能。**结果** 通过扫描电镜与红外光谱发现, PLA 与 PCL 为两相结构, 界面不相容; 力学性能显示当 PCL 的质量少于 20% 时, 对 PLA 的增韧效果不明显; 当 PCL 的质量为 50% 时, PLA 的断裂伸长率从 2.9% 提高到 290%; DSC 结果发现, PCL 的加入有助于降低 PLA 的玻璃化转变温度, 提高结晶度; 阻隔性能结果表明, 随着 PCL 质量比的增大, 共混膜的氧气透过系数和透湿系数下降, 阻隔性得到提高。**结论** PCL 的加入能提高 PLA 的韧性, 当 PCL 与 PLA 质量比为 3:7 时, 共混膜具有最佳的性能。

关键词: PLA; PCL; 共混膜; 性能

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)13-0021-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.004

Preparations and Performance Research of PLA/PCL Blending Film

LI Zhen, ZHANG De-hao, SUN Hao-lin, JIANG Gui-chang
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to research the effect of PCL content on the performances of PLA/PCL blending packaging film, so as to improve the toughness of PLA. PCL and PLA resins with various mass ratios were mixed evenly, and then PLA/PCL blending films were produced by melt extrusion method. Mechanical properties of the prepared blending films were tested to obtain tensile strength and elongation at break. Scanning electron microscope was used to analyze the fracture profile. DSC was used to test and analyze the crystallization behavior. Oxygen permeability test and water vapor transmission test were used to get the barrier property. Based on the findings of scanning electron microscope and infrared spectroscopic analysis, PLA and PCL were two-phase structures and the interface was incompatible. The mechanical properties found that, the elongation at break of PLA would not be improved dramatically when the mass of PCL was under 20%. The elongation at break of PLA was increased from 2.9% to 290% when the mass of PCL was 50%. Moreover, DSC showed that the added PCL contributed to decreasing the glass transition temperature and increasing the degree of crystallinity. The results of barrier properties proved that, with the increase of PCL mass ratio, the oxygen permeability and water vapor transmission of the blending films were reduced and the barrier properties were improved. The added PCL is likely to improve the elongation at break of PLA. When the mass ratio of PCL to PLA is 3:7, the blending film has the optimum performance.

KEY WORDS: PLA; PCL; blending film; performance

用于替代石油基聚合物的生物基聚合物在包装领域受到广泛应用^[1], 大量研究都专注于包括聚乳

酸 (PLA) 和聚己内酯 (PCL) 在内的脂肪族聚酯^[2]。聚乳酸是使用量较大的生物可降解型聚酯之一, 玻

收稿日期: 2018-01-10

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201810057084); 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, 主攻包装材料科学。

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。

璃化转变温度为 50~60 °C^[3], 具有较高的拉伸强度、刚性和硬度, 且原料来自可再生物质, 这些优点使热塑性聚乳酸成为理想的包装材料^[4]。由于聚乳酸较脆、热稳定性较差、结晶度低, 因此限制了其在一些产品上的应用^[5-6]。聚己内酯是半结晶型线性聚酯, 玻璃化转变温度和熔点较低 ($T_g=-50$ °C, $T_m=60$ °C)^[7], 具有很好的柔韧性、生物降解性和热稳定性^[8-9]。将 PCL 与 PLA 共混, 制得 PLA/PCL 共混膜使得降低 PLA 的脆性, 提高其断裂伸长率成为可能。

文中研究采用熔融挤出吹膜的方法制备 PLA/PCL 共混膜, 测试该包装膜的力学性能、红外光谱图、微观断面图、熔融结晶行为和氧气透过行为, 研究不同 PLA 与 PCL 的质量比对共混包装膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料

材料: 聚乳酸 (PLA, 牌号 4032D), 美国 NatureWorks 的产品; 聚己内酯 (PCL, 牌号 6800), 美国苏威的产品。

1.2 仪器

仪器: 扭转流变仪, 哈尔滨哈普电气技术有限公司, 型号为 RM-200A; 扫描电镜 SEM, 日本日立公司, 型号为 SU-1510; 电子万能测试机, 美国英斯特朗公司, 型号为 3369; 傅里叶红外光谱仪, 布鲁克仪器公司, 型号为 VECTOR 22; 差示扫描量热仪, 美国铂金艾默默公司, 型号为 DSC8000; 透气试验仪, 德国 Brugger 公司, 型号为 GDP-C。

1.3 方法

力学性能依据 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》测试。每种样品选取 5 个平行试样, 拉伸速度为 50 mm/min, 上下夹距为 50 mm。在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, 表面喷金处理后观察复合材料的断面微观结构。

测试结晶熔融行为时, 称取 1~5 mg 剪碎后的样品膜置于坩埚中, 进行热处理, 并记录二次升温曲线, 探究其动态结晶与熔融行为。以 20 °C/min 的速度由 25 °C 升温至 180 °C, 维持 5 min, 以达到稳定状态, 消除热历史。随后, 以 10 °C/min 的速度将温度冷却至 -20 °C, 再以 10 °C/min 的速度升温至 180 °C。对 DSC 升温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 :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f \cdot \Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f 为共混体系中 PLA 的质量分数; ΔH_0 为纯聚乳酸的熔融热焓, 93.6 J/g。

透氧性能测试时每种样品选取 3 个平行试样, 根据 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。薄膜的透过系数 P_g 计算公式:

$$P_g = 1.157 \times Q_g \times D \quad (2)$$

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

根据 GB/T 1037—88《塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法 杯式法》测定薄膜的透湿性能, 计算公式为:

$$\text{WVT} = \frac{24\Delta m}{A \cdot t} \quad (3)$$

式中: WVT 为水蒸汽透过量 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$); t 为质量增量稳定后 2 次时间间隔 (h); Δm 为 t 时间内质量的增量 (g); A 为试样透水蒸汽面积 (m^2)。

$$P_v = 1.157 \times 10^{-9} \times \frac{\text{WVT} \cdot d}{\Delta p} \quad (4)$$

式中: WVT 为水蒸汽透过量 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$); P_v 为水蒸汽透过系数 ($\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$); d 为试样厚度 (cm); Δp 为试样两侧的水蒸气压差 (Pa)。

1.4 样品的制备

按照质量比为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 和 5:5 称取 PLA 与 PCL, 加入扭转流变仪中造粒, 切粒后吹膜。

2 结果与分析

2.1 不同 PLA/PCL 配比薄膜的力学性能

从图 1 不同比例的 PLA 与 PCL 对 PLA/PCL 复合薄膜力学性能的影响可以看出, 纯 PLA 薄膜的断裂伸长率为 2.9%, 拉伸强度为 58 MPa; 加入质量分数为 10% 和 20% 的 PCL 后, 共混薄膜的力学性能有所降低, 但断裂伸长率变化非常小。当 PCL 的质量分数超过 20% 后, 随 PCL 含量的增加, 断裂伸长率和拉伸强度发生急剧变化, 且变化趋势相反。当 PCL 质量分数为 50% 时, 此时的断裂伸长率是纯 PLA 薄膜的 100 倍左右, 说明 PCL 确实能起到对 PLA 增韧的效果。

这可能是由于 2 种材料的共混物除取决于各自本身的性质外, 还受复合材料内部相结构的影响。PLA 与 PCL 这 2 种聚酯的本身特性不同, 再加上热力学不相容, 共混材料中会出现两相分离结构, 并对

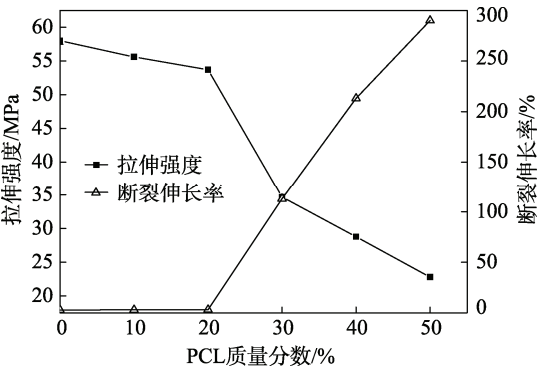


图 1 不同配比的 PLA 与 PCL 对膜力学性能的影响
Fig.1 Effect of various proportions of PLA and PCL on mechanical properties of the film

其力学性能产生影响。当 PLA 质量分数大时，起主导作用的是 PLA 的连续相，复合材料表现为 PLA 的力学特性，即较好的拉伸强度。当 PCL 质量分数相对较大时，PCL 连续相的作用大于 PLA 连续相，复合材料具有较高的柔韧性。由于 PCL 的价格昂贵，经综合考虑，当 PCL 质量分数为 30% 时综合性能最佳，此时的拉伸强度为 34.7 MPa，断裂伸长率为 113%。

2.2 PLA/PCL 复合膜的微观断面结构

PLA/PCL 共混膜的微观断面结构见图 2。从图 2a 可以看出，纯 PLA 薄膜的拉伸断面表面平整，表

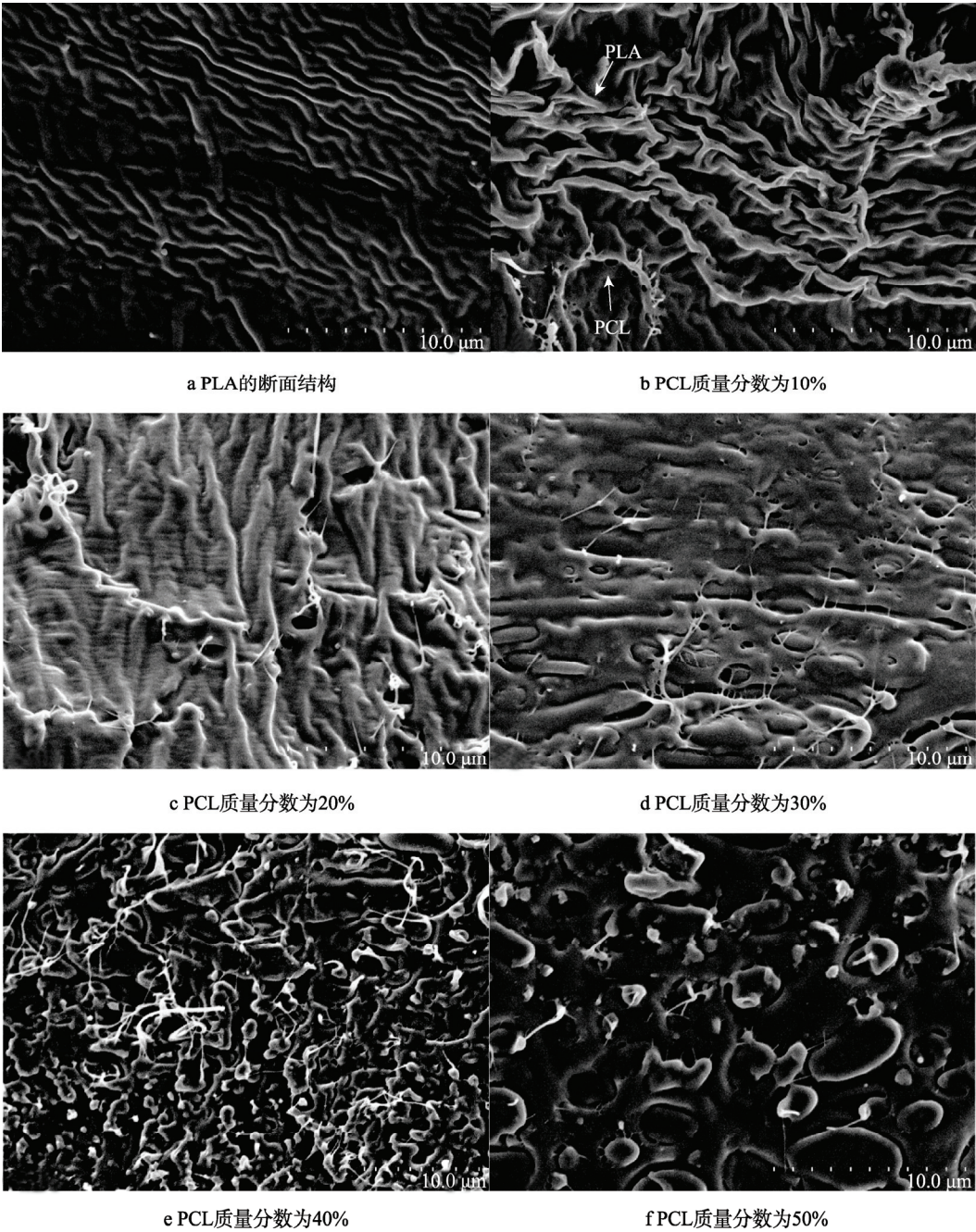


图 2 PLA/PCL 膜的断面微观结构
Fig.2 SEM images for the fracture profile of PLA/PCL films

明材料为脆性材料,韧性较差。当 PCL 质量分数小于 20%时, PCL 嵌在凹陷的 PLA 中(图 2 中突起部分为 PLA,凹陷部分为 PCL),两相界面粘接较松,材料出现相分离现象, PCL 没有起主导作用,断裂伸长率不会明显提高;当 PCL 质量分数超过 30%时,复合材料的断面显示为球形的 PCL 分散在 PLA 基体中。随 PCL 含量的增加,复合材料的断面呈现一定的连续相, PLA 基体与 PCL 不规则颗粒之间的界面逐渐变得模糊,并出现“拉丝”的现象,表明材料的韧性开始增加,拉伸强度逐渐下降。据 Noroozi, Schafer 和 Hatzikiriakos^[2]分析,由于 PCL 的熔点很低,只有 60 ℃左右,在熔融阶段 PCL 能够完全熔化并被剪切成球形的小液滴;当 PCL 含量增加时,小液滴发生融合,尺寸变大,此现象可以从图 2d, e, f 中明显观察到。

2.3 PLA/PCL 复合膜的红外光谱分析

在图 3 中, 2993 cm^{-1} 与 2945 cm^{-1} 处为 C—H 的收缩振动峰,吸收强度较小; 1748 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1451 cm^{-1} 处为 C—H 面内弯曲吸收振动峰; 1185 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动吸收峰; 866 cm^{-1} 处为面外弯曲振动吸收峰。在 PCL 的红外光谱图中, 2942 cm^{-1} 与 2869 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1721 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1157 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰; 814 cm^{-1} 处为 C—H 面外弯曲振动吸收峰^[10]。

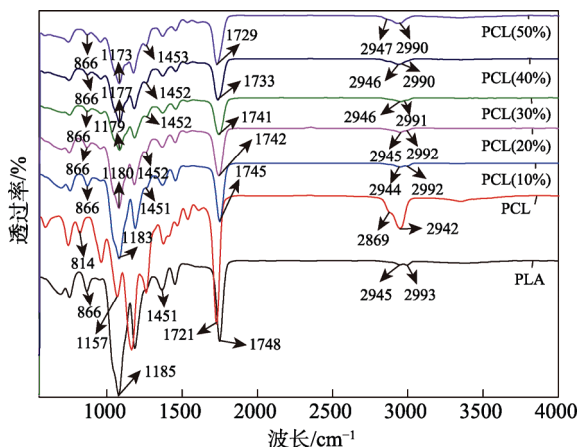


图 3 PLA/PCL 的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of PLA/PCL

PLA 和 PCL 所有的特征吸收峰全都出现在 PLA/PCL 共混膜的红外图谱中。聚酯类高分子化合物 PLA 与 PCL 具有相似的官能团,因此 PLA 和 PCL 中相同的基团 C=O 和 C—O 所引起的吸收峰,从不同 PCL 质量的共混膜的标注中可以发现,峰的位置偏移不大。PLA 和 PCL 分子结构上的区别在于 PLA 带有—CH(CH₃)—基团,而 PCL 带—(CH₂)₅—基团,

复合膜试样的红外图谱上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰包括 PLA 和 PCL 两者的面外弯曲振动吸收峰。综合来看,共混膜的吸收峰与纯 PLA 和纯 PCL 样品在形状与位置方面几乎完全相同,表明 PLA 与 PCL 的熔融共混的过程中,既没有生成新的基团也没有形成新的物质,只有峰的强度随共混组分中 PLA 与 PCL 质量比的改变而产生有规律的变化,二者只是物理学上的共混,这也说明了 PLA/PCL 是不相容体系。

2.4 不同 PLA/PCL 配比薄膜的结晶行为

由图 4 可知, PLA 在 160 ℃左右出现 2 个不同的熔融峰,这是 2 种不同完善程度的结晶。前者是一些不完善的原始晶粒结晶产生的熔融峰,稳定性较差;后者是部分原始晶粒再结晶产生的晶粒的熔融峰^[11]。在 53 ℃左右的峰为 PCL 的熔融峰,在升温过程中没有新的熔融峰产生,这说明共混膜在熔融过程中, PLA 与 PCL 组分在晶区不相容,分别形成独立的晶体,因此呈现出 2 种清晰的熔融行为。从表 1 升温过程中具体的数据参数可以发现,在熔融共混的过程中,处于熔融态的 PCL 增加了 PLA 分子链的运动能力^[12-13],提高了 PLA 的结晶度^[14]。

此外,共混试样中 2 种熔融峰的大小和位置与组分的质量比有很大关系。PLA 的质量比越高,在 160 ℃附近的熔融峰就越大,峰的位置越接近纯 PLA 的熔融峰;同理, PCL 质量比越大,在 50 ℃附近的低温熔融峰越大。这就是说,在 PLA/PCL 共混体系中, 2 类熔融峰的大小呈现“此消彼长”的现象。表明在宏观上, PLA 与 PCL 分子链相互缠绕,所以在非晶态区两者是均匀的;但是在晶区 PLA 与 PCL 为非均相体系,呈现相分离的结构,这种状态是微观或亚微观的。

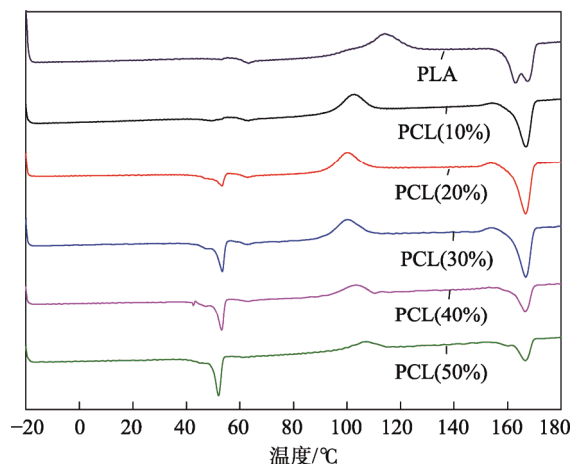


图 4 PLA/PCL 样品升温 DSC 图
Fig.4 DSC diagram of PLA/PCL sample heating

表 1 PLA/PCL 样品升温数据
Tab.1 Heating data of PLA/PCL samples

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	66.62	114.25	14.12	167.14	21.15	22.6%
PCL/PLA (10%)	60.92	102.68	24.26	166.96	44.96	53.4%
PCL/PLA (20%)	54.41	100.43	20.51	166.81	37.75	50.4%
PCL/PLA (30%)	54.66	100.10	18.93	166.79	36.33	55.4%
PCL/PLA (40%)	53.20	103.17	21.88	166.62	36.04	64.2%
PCL/PLA (50%)	52.90	107.08	11.10	166.79	19.15	40.9%

2.5 不同 PLA/PCL 配比薄膜的阻隔性能

由图 5 发现,纯 PLA 的透氧系数为 $6.02\times 10^{-14}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,透湿系数为 $9.77\times 10^{-14}\text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,且不同比例 PLA/PCL 共混膜的阻隔性随 PCL 含量的增加而下降。当 PCL 质量分数为 50% 时,共混膜的透氧系数降低到 $1.3\times 10^{-14}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,透湿系数为 $2.78\times 10^{-14}\text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

影响气体透过性的主要因素是聚合物的聚集状态和化学结构^[15]。对于半结晶型聚合物,其阻隔性常常考虑 2 个方面,即结晶相与无定形相^[16]。随着 PCL 的加入,根据 DSC 结果显示,PLA 的结晶性提高,说明无定形区域减少,薄膜内部分子链排列的紧密程度增加,同时增加了通过路径的复杂性^[17],使小分子不易透过,所以阻隔性提高。

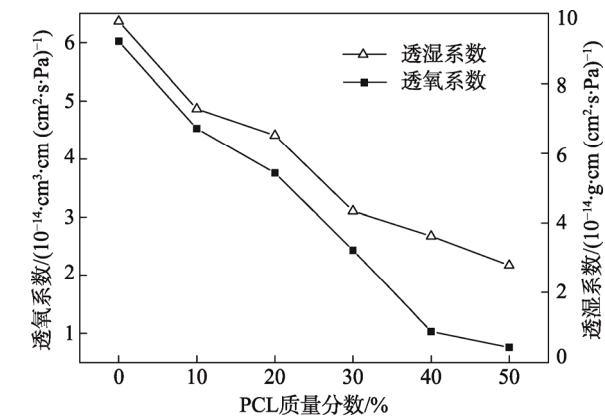


图 5 PCL 质量分数对 PLA/PCL 膜的阻隔性的影响
Fig.5 Influence of PCL mass fraction on barrier properties of PLA/PCL films

3 结语

将 PLA 和 PCL 共混以提高 PLA 的韧性,采用熔融挤出吹膜的方法制备了性能优良的 PLA/PCL 共混膜。SEM 显示,当 PCL 的质量分数小于 20% 时,PLA 与 PCL 为两相结构,此时界面不相容,PLA 的韧性不会明显提高。同时,红外光谱图也验证了 SEM 的结论。力学测试结果表明,当 PCL 的质量分数超过 30% 后,PLA 的断裂伸长率明显提高,且随着 PCL

质量分数的增加,韧性提高得越来越大;当 PCL 质量分数为 50% 时,共混膜的断裂伸长率为 290%,拉伸强度为 22.8 MPa。DSC 结果显示,PCL 的加入有助于降低玻璃化转变温度,提高 PLA 的结晶度。阻隔性能测试结果发现,随着 PCL 质量分数的增加,共混膜的氧气透过系数和透湿系数降低,包装膜的阻隔性提高。综合来看,当 PCL 质量分数为 30% 时,共混膜具有最佳的性能,此时拉伸强度为 34.7 MPa,断裂伸长率为 113%,氧气透过系数为 $2.43\times 10^{-14}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$,透湿系数为 $4.34\times 10^{-14}\text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

参考文献:

[1] 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.

[2] NOROOZI N, SCHAFER L L, HATZIKIRIAKOS S G. Thermo-rheological Properties of Polycaprolactone/Polylactide Blends[J]. Polymer Engineer Science, 2012, 52(11): 2348—2359.

[3] PIORKOWSKA E, KULINSKI Z, GALESKI A, et al. Plasticization of Semicrystalline Poly (L-lactide) with Poly (Propylene Glycol)[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7178—7188.

[4] 孙旻丰. 交联型聚乳酸及其复合材料的研究进展[J]. 塑料, 2014, 104(6): 46—48.

SUN Min-feng. Research Progress in Cross-linked Poly (Lactic Acid) and Its Composite[J]. Plastics, 2014, 104(6): 46—48.

[5] WACHIRAHUTTAPONGA S, THONGPINA C, SOMBATOMPONB N. Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends[J]. Science Direct, 2016, 89: 198—206.

[6] 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 Chen, et al. Preparation and Properties of Polylactide/Polycaprolactone/Talc Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8): 31—35.

- [7] 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 TiO₂ as Filler[J]. Polymer Testing, 2015, 45: 93—100.
- [8] PATRICIO T, BARTOLO P. Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process[J]. Procedia Engineer, 2013, 59(2): 292—297.
- [9] MONTEIRO M, NETO R, SANTOS I, et al. Inorganic-organic Hybrids Based on Poly (ϵ -Caprolactone) and Silica Oxide and Characterization by Relaxometry Applying Low-field NMR[J]. Mater Research, 2012, 15(6): 825—832.
- [10] 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.
- [11] 沈兆宏, 钱欣, 钱仕杰. 成核剂对生物降解聚乳酸结晶行为的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2008, 21(2): 10—15.
SHEN Zhao-hong, QIAN Xin, QIAN Shi-jie. Effect of Nucleating Agents on the Crystallization of Poly (lactide)[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2008, 21(2): 10—15.
- [12] 李晶, 曲敏杰, 韩淑芬. 淀粉/聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2015(2): 14—16.
LI Jing, QU Min-jie, HAN Shu-fen. Performance Research of Starch/PLA/PCL[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2015(2): 14—16.
- [13] 李铭, 焦铁果, 王亚明, 等. 增塑剂对生物降解塑料聚乳酸结晶形态的影响[J]. 塑料科技, 2011, 39(6): 55—59.
LI Ming, JIAO Tie-guo, WANG Ya-ming, et al. Effect of Plasticizer on Crystallization Morphology of Biodegradable Poly (lactic acid)[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(6): 55—59.
- [14] 赵婧. PLA/PCL 壳聚糖/明胶复合型医用敷料的研制[D]. 上海: 东华大学, 2013.
ZHAO Jing. Research of the PLA/PCL-Chitosan/ Gelatin Composite Medical Dressing[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [15] COCCA M, LORENZO M L D. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly (L-lactic Acid)[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 1073—1080.
- [16] GEORGE S C, THOMAS S. Transport Phenomena Through Polymeric Systems[J]. Program Polymer Science, 2001, 26(6): 985—1017.
- [17] DRIESKENS M, PEETERS R, Mullens J, et al. Structure Versus Properties Relationship of Poly (Lactic Acid) I Effect of Crystallinity on Barrier Properties[J]. Journal Polymer Science, 2009, 47(22): 2247—2258.