

新材料技术

三种添加物对聚乳酸复合膜性能影响

刘文龙¹, 雷英杰¹, 莫晓琴¹, 黄嘉玲¹, 林义², 张崧¹

(1.成都大学 肉类加工四川省重点实验室, 成都 610106; 2.四川大学 轻纺与食品学院, 成都 610065)

摘要: **目的** 研究聚乳酸复合膜的降解性能, 加快聚乳酸材料降解速率。**方法** 选取淀粉、羧甲基纤维素钠(CMC)、聚乙二醇(PEG)等3种材料, 与聚乳酸混合制备4种不同的复合膜。测定复合膜的透光率、力学性能、热性能等指标, 使用红外光谱仪对复合膜的基团组成进行表征, 使用磷酸盐缓冲液浸泡, 测试其降解性能。**结果** 红外光谱结果显示 PLA 膜与 PLA 复合膜的吸收峰没有明显的差别, 这证明改性材料与聚乳酸没有发生化学反应。复合膜的 DSC 曲线显示, 添加改性剂后, 熔融温度变化不大, 无明显影响。降解性能方面, 按 PLA 与复合物的质量比 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 制备多种复合膜, 其中质量比 9:1, 7:3, 5:5 的 PLA/淀粉复合膜在第 70 天降解率分别为 24.11%, 24.8%, 35.6%; PLA/CMC 复合膜的 3 种质量比降解率为 27.64%, 30.37%, 45.2%。按照 PLA 与 PEG 质量比为 99:1, 98:2, 97:3, 96:4, 95:5 制备了 PLA/PEG 复合膜, 其中质量比为 99:1, 97:3, 95:5 的 PLA/PEG 复合膜在第 70 天的降解率分别为 25.45%, 38.83%, 45.83%。PLA/淀粉/PEG 复合膜是在 PLA/淀粉复合膜的基础上添加 PEG 制备的, 复合膜成分与 PEG 的质量比为 99:1, 98:2, 97:3, 96:4, 95:5, 其中 99:1, 97:3, 95:5 这 3 种复合膜的降解率为 40.52%, 49.54%, 55.67%。各种复合膜的降解率均远优于 PLA 膜 2.5% 的降解率。**结论** 复合材料的添加改变了聚乳酸薄膜的透光性能, 增强了薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。改性材料的添加能够在不影响聚乳酸本身结构的情况下, 显著增强聚乳酸的降解率。

关键词: 聚乳酸; 改性剂; 复合膜; 降解性能

中图分类号: TQ323.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)17-0071-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.010

Effect of Three Additives on Performance of Polylactic Acid Composite Film

LIU Wen-long¹, LEI Ying-jie¹, MO Xiao-qin¹, HUANG Jia-ling¹, LIN Yi², ZHANG Yin¹

(1.Key Laboratory for Meat Processing of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2.School of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: The work aims to study the degradation performance of polylactic acid (PLA) composite film and accelerate the degradation rate of PLA materials. Starch, sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and polyethylene glycol (PEG) were mixed with PLA to prepare four different composite films. The light transmittance, mechanical properties and thermal properties of the films were measured. The group composition of the composite films was characterized by infrared spectrometer and the degradation performance was tested through immersion in phosphate buffer. The addition of composite materials changed the light transmittance of polylactic acid film and enhanced the tensile strength and elongation

收稿日期: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(31601529); 国家重点研发计划(2017YFB0305400); 四川省科技计划重点研发项目(2019YFN0172); 成都市科技局技术创新研发项目(2019-YF05-02192-SN, 2020-YF09-00032-SN); 四川省科技成果转化项目(20ZHSF0154); 四川省应用基础研究计划(19YYJC1846)

作者简介: 刘文龙(1983—), 男, 博士, 成都大学副教授, 主要研究方向为食品安全检测。

at break of the film. The IR spectra showed that there was no significant difference between the absorption peaks of PLA film and PLA composite film, which proved that the modified material had no chemical reaction with PLA. The DSC curve of the composite film showed that the temperature of T_m did not change significantly after the modifier was added. In terms of degradation performance, the degradation rates of PLA/starch composite films at the 70th day were 24.11%, 24.8% and 35.6%, respectively, according to the mass ratio of PLA to composite materials prepared at 9 : 1, 7 : 3 and 5 : 5. The degradation rates of PLA/CMC composite films were 27.64%, 30.37% and 45.2%. The degradation rates of PLA/PEG composite films with PEG addition of 1%, 3% and 5% were 25.45%, 38.83% and 45.83%. The degradation rates of PLA/starch/PEG composite films reached 40.52%, 49.54% and 55.67%. The degradation performance of the composite films was much better than that of PLA films, with a degradation rate of 2.5%. The addition of modified materials can significantly enhance the degradation rate of poly (lactic acid) without affecting the structure of poly (lactic acid).

KEY WORDS: polylactic acid; modifier; composite film; degradability

随着我国对环境问题的愈加重视,绿色环保的包装材料是当今研究的重点。聚乳酸(PLA)是一种新型绿色环保的降解材料,PLA由淀粉合成,与传统塑料制品不同,其可以在自然界中降解完全,生成物为二氧化碳和水。聚乳酸应用广泛,但纯的聚乳酸材料亲水性能差,在自然环境下,完全降解需要很长时间^[1-3]。通过加工与复合,将聚乳酸包装材料改性,不仅可以增强拉伸性能、透明度和透气性,还可以增强聚乳酸薄膜材料的亲水性能,从而加速其降解速率,这将使得聚乳酸材料在食品、农业以及日常生活包装上有所应用^[4-5]。戴红平等^[6]将聚乳酸可降解膜应用于玉米的种植,与露地种植相比,聚乳酸可降解膜不仅有利于促进玉米幼苗的生长,促进玉米产量,聚乳酸膜降解过后还能够增加土壤透气性与水分流动,有利于作物生长。李丹等^[7]使用水降解聚乳酸保鲜袋包装绿叶蔬菜并研究其保鲜性能,结果表明与传统纳米保鲜袋、普通保鲜袋相比,聚乳酸降解保鲜袋具有更好的保鲜效果,蔬菜的黄化率与失水率都低于普通保鲜袋。Chaniga等^[8]研究了2 cm×2 cm的聚乳酸薄膜在土壤中深埋的降解性,发现从第7天起,膜的脆性和浑浊度开始改变,其降解速度受微生物,湿度的影响。

近年来聚乳酸作为绿色食品包装材料的研究层出不穷,随之而来的是如何加快聚乳酸材料的降解速率以防止其残留对环境的影响。聚乳酸本身是疏水的高分子材料,其降解速率有限,因此需要通过对聚乳酸进行复合改性,通过提高聚乳酸膜的亲水性从而加速降解^[9]。文中选取了淀粉、羧甲基纤维素钠(CMC)、聚乙二醇(PEG)3种材料,与聚乳酸混合制备了4种不同的复合膜,参考了李金良等^[10]实验研究,将聚乳酸复合膜浸泡在磷酸盐缓冲溶液中,通过每隔7 d测定薄膜的质量损失率变化,研究其降解性能。使用紫外可见分光光度计对添加不同物质的薄膜透光率进行测定,并利用扫描电镜、红外光谱仪、差式扫描量热仪等对薄膜的形貌结构、热稳定性等指标进行测试。

1 实验

1.1 原料

主要原料:聚乳酸4032D(美国naturework公司);二氯甲烷(AR,上海泰坦化学有效公司);羧甲基纤维素钠(AR,天津致远化学试剂有限公司);聚乙二醇(成都市科隆化学品有限公司);淀粉。

1.2 仪器设备

主要仪器:超纯水制备仪(EPED-EZ-10TJ,南京易普易达科技发展有限公司);磁力搅拌器(HZ85-2型,北京中兴伟业仪器有限公司);电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);红外光谱仪(Spectrum Two型,珀金埃尔默);紫外可见分光光度计(UV756CRT型,上海佑科仪器仪表有限公司);电子测厚仪(YHT-EC770型,深圳市源恒通科技有限公司);扫描电镜(QUANTA200型,美国FEI公司);恒温恒湿箱(SH-020型,上海上器集团试验设备有限公司);差示扫描量热仪(DSC 214 Polyma,德国耐驰仪器制造有限公司);智能电子拉力试验机(XLW(EC)济南兰光机电技术有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 聚乳酸薄膜的制备

称取1 g真空干燥12 h后的PLA于100 mL烧杯中,量取20 mL二氯甲烷作为溶剂,在室温下,使用磁力搅拌器搅拌4 h,PLA完全溶解于二氯甲烷中,再通过旋涂法制备出薄膜,薄膜厚度均为(20±1) μm,随后真空干燥12 h,即可得到聚乳酸薄膜保存备用。

1.3.2 聚乳酸复合膜的制备

1) PLA/淀粉复合膜和PLA/CMC复合膜的制备。分别称取0.9 g的PLA和0.1 g的添加物,0.8 g的PLA和0.2 g的添加物,0.7 g的PLA和0.3 g的添加物,

0.6 g 的 PLA 和 0.4 g 的添加物, 0.5 g 的 PLA 和 0.5 g 的添加物于 100 mL 烧杯中, 均用 20 mL 二氯甲烷溶解搅拌制备质量比为 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 的 PLA/淀粉复合膜和 PLA/CMC 复合膜。

2) PLA/PEG 复合膜的制备。称量 1 g PLA 于烧杯中, 以 20 mL 二氯甲烷进行溶解, 并按 PLA 质量的 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 滴加 PEG, 再使用旋涂法制备薄膜, 厚度为 $(20 \pm 1) \mu\text{m}$, 干燥后备用。

3) PLA/淀粉/PEG 复合膜的制备。在 0.7 g 的 PLA 和 0.3 g 的淀粉的基础上, 按总质量的 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 滴加 PEG, 均用 20 mL 二氯甲烷溶解后旋涂成膜, 干燥备用。

1.3.3 实验过程

测定聚乳酸膜的降解性能, 先将样品完全浸没在磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH}=7.4 \pm 0.2$) 中, 在 37 °C 条件下保存, 进行降解实验。通过测定薄膜的质量损失率变化, 研究其降解性能。降解周期设定为 70 d, 每 7 d 测定 1 次质量损失率, 并更换磷酸盐缓冲溶液。

1.4 测试与表征

1.4.1 薄膜透光率测定

透光率的测定使用紫外可见分光光度计在波长为 600 nm 下进行, 对薄膜的厚度进行了统一, 测定时每组样品测 3 次, 结果取平均值。

1.4.2 薄膜力学性能测定

参考 GB/T 1040.3—2006《塑料: 拉伸性能的测定》。将聚乳酸薄膜裁剪成长宽、厚度统一的长条状进行测试, 每种薄膜取 5 个样条进行测试, 结果取平均值。

1.4.3 红外光谱

红外光谱的测定使用 Spectrum Two 型红外光谱仪在测试范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 处对各种聚乳酸膜样品的结构进行表征, 得出各薄膜的红外光谱图。

1.4.4 差示扫描量热仪 (DSC)

称取 5 mg 左右的薄膜通过处理后置入 DSC 坩埚内, 将升温速率设置为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度到达 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温 5 min, 记录升温曲线。随后以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温。使用软件绘制并分析热性能图。

1.4.5 薄膜降解率计算

在完成降解实验后, 将样品从磷酸盐缓冲溶液中取出并用蒸馏水冲洗。然后将样品真空干燥至恒量, 用电子天平进行称量, 并使用式 (1) 计算降解率。

$$W = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为薄膜初始质量; m_1 为薄膜降解后剩余质量。

2 结果与讨论

2.1 透光率

聚乳酸薄膜及不同质量比的复合膜的透光率见图 1。从图 1 中可以看出, 纯聚乳酸薄膜的透光率为 88.67%, 添加淀粉、羧甲基纤维素钠或 PEG 后, 薄膜的透光率都呈现下降的趋势, 而且随着添加量的增多, 薄膜透光率下降得越多。其中淀粉对透光率的影响最大, 当聚乳酸与淀粉质量比为 9:1, 7:3 和 5:5 时, 透光率分别为 66.86%, 49.22% 和 34.43%, 最大下降了 54.24%。这是因为淀粉与聚乳酸的相容性不太好, 成膜后有很多颗粒附着在薄膜表面, 薄膜整体颜色偏白, 所以透光率较低。当聚乳酸与羧甲基纤维素质量比为 9:1, 7:3 和 5:5 时, 透光率分别为 76.41%, 65.01% 和 60.42%, 最大下降了 28.25%。这表明相对于淀粉, 羧甲基纤维素钠能更好地与聚乳酸溶液混合, 虽然随着含量的增加, 透光率依然逐渐减小, 但是影响的程度远小于淀粉。PEG 的添加对薄膜透光率的影响最小, 当 PEG 按质量分数 1%, 3% 和 5% 添加时, 复合膜的透光率分别为 85.18%, 81.28% 和 76.18%, 相比于纯 PLA 膜最大仅下降了 12.49%。这说明 PEG 能较好地分散在聚乳酸溶液中, 不会对薄膜的透光性产生较大影响。当聚乳酸与淀粉质量比为 7:3, PEG 按质量分数 1%, 3% 和 5% 添加时, 透光率分别为 62.36%, 61.88% 和 58.17%, 最大下降了 30.5%。这表明 PEG 的加入能有效增加聚乳酸与淀粉的相容性, 使淀粉能更好地分散在聚乳酸溶液中。

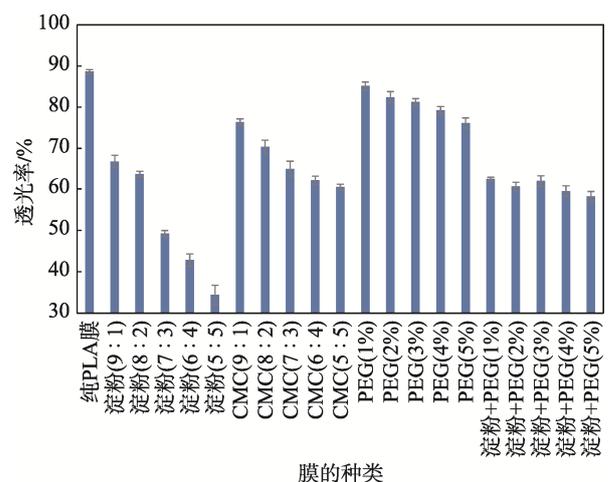


图 1 不同聚乳酸复合膜的透光率

Fig.1 Light transmittance of different poly(lactic acid) composite films

2.2 力学性能

从表 1 中可以看出, 纯 PLA 膜具有较高的拉伸强度, 达到了 32.6 MPa, 但是其断裂伸长率较低, 只

有 5.3%。加入不同物质制备成不同聚乳酸降解复合膜后, 拉伸强度呈现一定程度的降低, 但断裂伸长率都增长了。淀粉的加入使得复合膜的拉伸强度随着淀粉含量的增加而降低, 从未加淀粉时的 32.6 MPa 下降到 10.2 MPa, 而拉伸强度先上升后下降, 从最初的 5.3% 上升到 12.7%, 又下降到 9.8%。原因是聚乳酸是疏水性材料, 与淀粉这种亲水性物质复合后, 两者间的界面作用力弱, 共混的效果不理想。当淀粉含量越来越多时, 聚乳酸无法完全包覆淀粉, 因此对其力学性能的影响越来越大。同样的, 当加入羧甲基纤维素钠的时候, 复合膜的拉伸强度从 32.6 MPa 下降到 11.2 MPa, 断裂伸长率从 5.3% 增加到 23.4%, 再下降到 20.6%。由于聚乳酸和羧甲基纤维素钠是采用的物理共混的方式, 共混效果不太理想, 但是略好于淀粉, 因此对薄膜的力学性能也会产生一定的影响。当加入聚乙二醇以后, 复合膜的拉伸强度随着聚乙二醇含量的增加从 32.6 MPa 减小到 18.6 MPa, 但是断裂伸长率显著增加, 从 5.3% 提升到了 23.1%。这是由于聚乙二醇属于柔性链端, 与聚乳酸共混后起到增塑剂的作用, 有效改善了复合膜的断裂伸长率。当将聚乳酸、淀粉和聚乙二醇同时共混以后, 发现聚乙二醇能有效改善聚乳酸和淀粉之间的相容性问题, 其断裂伸长率随着聚乙二醇含量的增加而增加, PLA 分子链的运动能力改变, 分子间的作用力将会降低, 这较好地改善了 PLA 材料的脆性并提升了柔韧度^[11]。

2.3 红外光谱图

纯 PLA 膜、PLA/淀粉(7:3)、PLA/CMC(7:3)、PLA/PEG(5%)、PLA/淀粉(7:3)+PEG(5%) 复合膜的红外光谱见图 2。由图 2 得出, 在 3631 cm^{-1} 处的峰为—OH 的伸缩振动峰, 在 2946 cm^{-1} 处的峰是—CH—的不对称伸缩振动峰^[12-13], 在 1728 cm^{-1} 处的峰是羰基 C=O 的伸缩振动峰^[14], 在 $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是酯基—C—O—C—的伸缩振动峰, 在 $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是—C—C—的伸缩振动峰^[15]。通过 PLA/淀粉膜, PLA/CMC 膜与纯 PLA 膜比较可以发现, 加入 CMC 或聚乙二醇以后, 图谱只有细微的差别, 这应该是由 2 种物质与 PLA 溶液只是物理共混, 并未发生官能团的改变导致的。

2.4 热性能测试

添加不同改性材料的聚乳酸薄膜的 DSC 曲线见图 3。从图 3 中可以看出聚合物的玻璃化转变温度 t_g 、结晶温度 t_c 和熔融温度 t_m 。纯 PLA 薄膜, PLA/淀粉(7:3)薄膜, PLA/PEG(5%)薄膜, PLA/CMC(7:3)薄膜的 t_m 相差不大, 大约都在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, t_c 大约为 $73.2\text{ }^\circ\text{C}$, PLA/PEG 复合膜(5%)的 t_c 不太明显, 可能添加了 PEG 的聚乳酸复合膜的分子链运动能力得到了提高。PLA/淀粉/PEG 薄膜的 t_m 只有 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 并且未能观察到明显的 t_g 和 t_c 。这说明淀粉、羧甲基

表 1 不同聚乳酸降解复合膜的拉伸强度及断裂伸长率
Tab.1 Tensile strength and elongation at break of the polylactic acid degradation composite films

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PLA	32.6±1.1	5.3±0.3
PLA/淀粉(9:1)	13.6±0.5	10.3±0.4
PLA/淀粉(8:2)	13.3±0.1	10.7±0.8
PLA/淀粉(7:3)	12.3±0.7	12.7±0.7
PLA/淀粉(6:4)	11.8±0.3	10.2±0.6
PLA/淀粉(5:5)	10.2±0.4	9.8±0.3
PLA/羧甲基纤维素钠(9:1)	14.3±0.3	11.5±0.9
PLA/羧甲基纤维素钠(8:2)	13.8±0.7	15.3±0.7
PLA/羧甲基纤维素钠(7:3)	14.1±0.5	16.4±0.7
PLA/羧甲基纤维素钠(6:4)	13.2±0.2	14.4±0.4
PLA/羧甲基纤维素钠(5:5)	11.2±0.6	10.6±0.3
PLA/聚乙二醇(质量分数 1%)	20.4±0.9	11.3±0.6
PLA/聚乙二醇(质量分数 2%)	20.1±1.4	11.8±0.6
PLA/聚乙二醇(质量分数 3%)	19.1±1.3	15.4±0.4
PLA/聚乙二醇(质量分数 4%)	18.7±0.4	18.3±0.5
PLA/聚乙二醇(质量分数 5%)	18.6±1.6	23.1±0.3
PLA/淀粉/聚乙二醇(质量分数 1%)	16.3±1.4	15.4±0.3
PLA/淀粉/聚乙二醇(质量分数 2%)	16.1±0.8	15.7±0.4
PLA/淀粉/聚乙二醇(质量分数 3%)	15.7±0.6	16.1±0.7
PLA/淀粉/聚乙二醇(质量分数 4%)	15.2±0.4	16.3±0.6
PLA/淀粉/聚乙二醇(质量分数 5%)	14.8±0.7	16.7±0.9

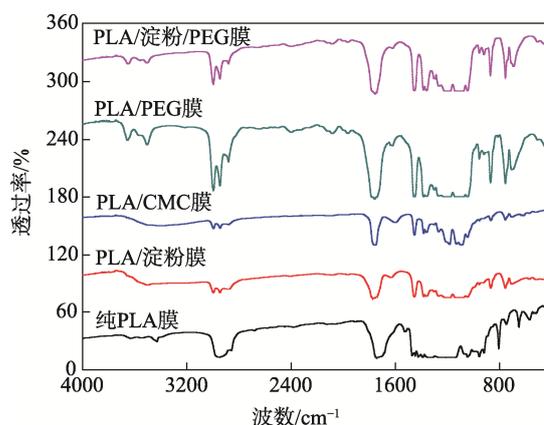


图 2 不同 PLA 薄膜的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of different PLA films

纤维素钠和 PEG 单独的加入都不会对 PLA 复合膜产生较大影响, 而加入 PEG 后, 使得淀粉与聚乳酸溶液共混效果更好, 淀粉的熔点较低, 导致了 PLA/淀粉/PEG 复合膜的 t_m 明显减小了^[16]。

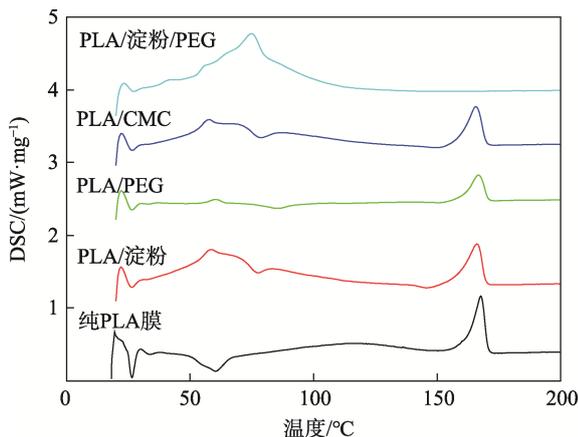


图 3 不同 PLA 薄膜的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of different PLA films

2.5 降解率

将纯膜与不同的复合膜取 0.2 g 置于烧杯中，用 50 mL 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7.4±0.2) 浸没，在 70 d 的降解周期中，每 7 d 取出、烘干、称量质量损失并计算降解率，记录数据绘图结果如下。

由图 4 可以看出，纯聚乳酸薄膜的降解率是十分低的，70 d 时仅为 2.83%，这是因为聚乳酸本身的亲水性能并不好，降解的效率很低、周期很长。参考孙媚华等^[17]的研究结果，聚乳酸的降解通常都是水解降解，降解过程中聚乳酸分子中的酯键随机断裂，生成羧基，生成的羧基则会导致核心区域 pH 变低，从而促进水解的进行。磷酸盐缓冲液抑制了其水解进行，造成了纯聚乳酸膜降解率偏低。相比之下 PLA/淀粉复合薄膜的降解性能有了显著提高，质量比为 5:5 的复合薄膜的降解率是最高的，为 35.6%，这是因为淀粉具有良好的亲水性，与聚乳酸材料共混后，聚乳酸和水之间的接触位点增多了，导致材料更易降解。当聚乳酸与淀粉的质量比为 9:1, 7:3 和 5:5 时，降解 70 d 后的降解率分别为 24.11%, 24.8% 和 35.6%。整个降解过程呈现先快后慢再快的趋势，这是由于降解初期因为亲水性淀粉的存在，降解速率较快，当淀粉含量随着降解时间减少时，降解速率开始减小，然后薄膜在前期降解过程中产生了孔洞，使得水分子更容易进入聚乳酸材料内部，所以会使得降解速率增长。

由图 5 可以看出，相比于纯膜的降解效果，PLA/PEG 薄膜的降解效果更加显著，并且降解率随着 PEG 的添加量增加而增加，当 PEG 按质量分数加入 1% 时，降解 70 d 后的降解率为 25.45%，当 PEG 质量分数为 3% 时，降解 70 d 后的降解率为 38.83%，当 PEG 质量分数为 5% 时，降解 70 d 后的降解率为 45.83%，比纯聚乳酸薄膜最多提高了 45.77 倍。这是因为 PEG 具有良好的吸湿性以及增塑作用，与聚乳酸混合过后可以显著提高复合材料的渗透性能，提供

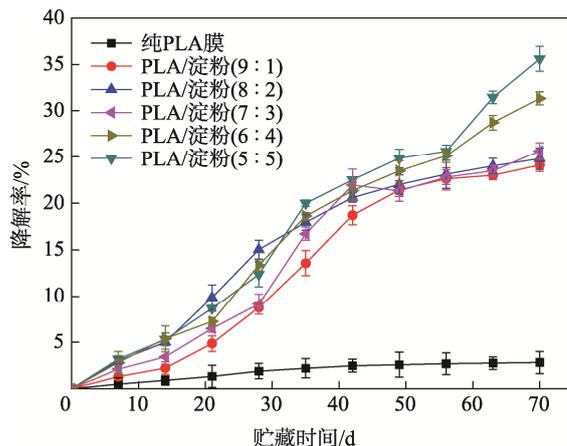


图 4 不同质量比 PLA/淀粉薄膜的降解率
Fig.4 Mass loss rates of PLA/starch films with different mass ratios

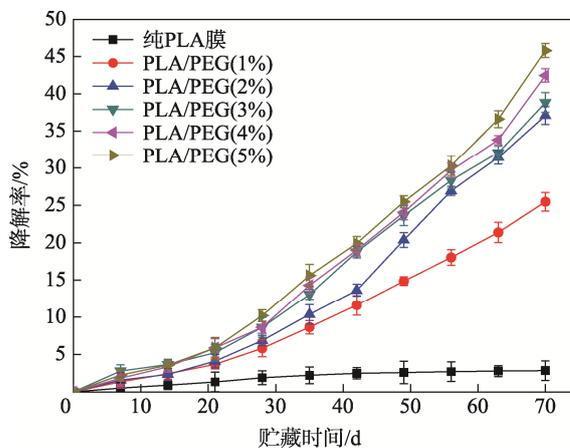


图 5 不同质量比 PLA/PEG 薄膜的降解率
Fig.5 Mass loss rates of PLA/PEG films with different mass ratios

更多的水解位点，让更多的水分子进入薄膜内部，加速薄膜的降解速率，从而增强薄膜的降解性^[18]。

纯聚乳酸薄膜与不同 CMC 含量的 PLA/CMC 复合膜在磷酸盐缓冲液中的降解率随时间的变化见图 6。从图 6 中可以看出 CMC 的加入能有效提高薄膜的降解性能，极大减小降解周期，薄膜的降解速率与 CMC 的添加量成正比。其作用机理与淀粉类似，而且它与聚乳酸溶液的共混效果更好。当降解进行到 35 d 时，由于复合膜中的羧甲基纤维素钠基本降解完毕，所以降解速率稍微变慢，但是随着降解的进行，复合膜表面孔洞越来越多，降解速率也逐渐加快^[19]。当降解进行到第 70 天时，聚乳酸与羧甲基纤维素钠的质量比为 9:1, 7:3 和 5:5 的复合膜的降解率分别为 27.64%, 30.37% 和 45.2%。

纯聚乳酸薄膜与不同 PEG 含量的 PLA/淀粉/PEG 复合膜在磷酸盐缓冲液中的降解率随时间的变化见图 7。从图 7 中可以看出，当 PEG 质量分数为 1% 时，降解 70 d 后复合膜的降解率为 40.52%；当 PEG 质量分数为 3% 时，降解 70 d 后复合膜的降解率为 49.54%；

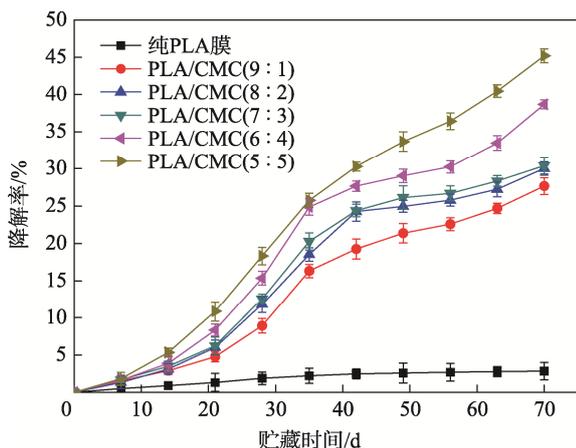


图6 不同质量比 PLA/CMC 薄膜的降解率

Fig.6 Mass loss rates of PLA/PEG films with different mass ratios

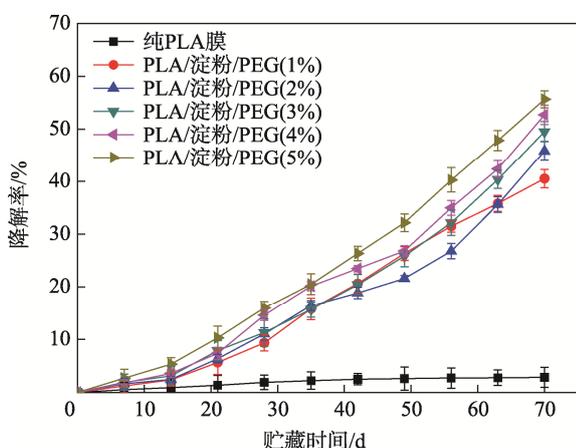


图7 不同质量比 PLA/淀粉/PEG 薄膜的降解率

Fig.7 Mass loss rates of PLA/starch/PEG films with different mass ratios

当加入 PEG 质量分数为 5% 时, 降解 70 d 后复合膜的降解率为 55.67%。PEG 与淀粉、聚乳酸分子之间可以形成氢键, 使分子间的作用力得到提高, 同时, PEG 本身就具备良好的亲水性, 在一定程度上也能加速复合膜的降解速率。

3 结语

由于能源危机和环境污染的原因, 食品包装逐渐向着绿色环保的方向发展, 聚乳酸可降解包装材料作为一种高性能、环保材料, 不会对环境造成污染且符合可持续发展战略。文中在聚乳酸薄膜的基础上, 通过添加淀粉、CMC、PEG 制备了不同的聚乳酸复合膜, 在降解性能方面取得了良好的效果, 在不影响聚乳酸本身结构的情况下, 极大地提高了薄膜的降解效率。经过 70 d 的降解时间后, 降解率最高的是 PLA/淀粉/PEG 复合薄膜, 降解率达到了 55.67%; 其次是 PLA/PEG 复合薄膜, 降解率为 45.83%, PLA/CMC 复合薄膜的降解率达到了 45.2%; 最后是 PLA/淀粉

复合薄膜, 降解率也达到了 35.6%, 复合薄膜的降解率都远高于纯 PLA 薄膜 2.83% 的降解率。通过实验也说明了, 经过添加材料与 PLA 复合成膜, 可以有效提高薄膜的降解性能。文中结论为聚乳酸薄膜在包装材料的应用提供了理论依据, 为绿色环保降解材料的研究提供了新的思路, 未来聚乳酸包装材料的应用将有极大的发展空间。

参考文献:

- [1] 陈文婷, 李俊成, 赵西坡, 等. PLA/淀粉增容增塑的研究进展[J]. 塑料, 2018, 47(2): 84—88.
CHEN Wen-ting, LI Jun-cheng, ZHAO Xi-po, et al. Advances in PLA/starch Capacity Augmentation and Plasticizing[J]. Plastic, 2018, 47(2): 84—88.
- [2] 何依谣. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 2—5.
HE Yi-yao. Study on Degradable Food Packaging Film of Poly(lactic Acid)/nanocellulose and Its Application in The Preservation of Broccoli[J]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 2—5.
- [3] 史可, 苏婷婷, 王战勇. 可降解塑料聚乳酸(PLA)生物降解性能进展[J]. 塑料, 2019, 48(3): 36—41.
SHI Ke, SU Ting-ting, WANG Zhan-yong. Advances in Biodegradability of Degradable Plastics Poly(lactic Acid) (PLA)[J]. Plastic, 2019, 48(3): 36—41.
- [4] 林丹, 赵光磊, 何北海. 表面酯化修饰纳米纤维素在聚乳酸复合膜中的应用[J]. 现代食品科技, 2016(8): 178—182.
LIN Dan, ZHAO Guang-lei, HE Bei-hai. Application of Surface Esterification Modified Nanocellulose in Poly(lactic Acid) Composite Membrane[J]. Modern Food Technology, 2016(8): 178—182.
- [5] MOATAZ A E, KI-HYUN K, JAE P. Hydrolytic Degradation of Poly(lactic Acid) (PLA) and Its Composites[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017(79): 1346—1352.
- [6] 戴红平. 聚乳酸可降解地膜应用试验[J]. 农民致富之友, 2019(4): 129.
DAI Hong-ping. Application Test of Poly(lactic Acid) Degradable Plastic Film[J]. The Farmer's Friend to Prosperity, 2019(4): 129.
- [7] 李丹, 李中华, 金林宇, 等. 水降解聚乳酸保鲜袋对绿叶蔬菜的保鲜性能研究[J]. 上海包装, 2019(10): 42—47.
LI Dan, LI Zhong-hua, JIN Lin-yu, et al. Study on The Fresh-keeping Property of Water-degraded Poly(lactic Acid) Bags on Green Leafy Vegetables[J]. Shanghai Packaging, 2019(10): 42—47.
- [8] CHANIGA C, CHIRAVOOT P, SAROTE S. Degradation Behaviors of Different Blends of Poly(lactic Acid) Buried in Soil[J]. Energy Procedia, 2013, 34: 73—82.

- [9] SANDRA C C, MARCELA L, LAURA S, et al. In Vitro Degradation of Biodegradable Poly(lactic Acid)/Mg Composites: Influence of Nature and Crystalline Degree of The Polymeric Matrix[J]. *Materialia*, 2019(6): 100270—100275.
- [10] 李金良, 周才根. 生物降解材料聚乳酸及其共聚物的降解研究[J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(10): 96—99. LI Jin-liang, ZHOU Cai-gen. Study on Degradation of Poly(lactic Acid) and Its Copolymer[J]. *Application of Engineering Plastics*, 2011, 39(10): 96—99.
- [11] 唐丽丽, 陈蕴智, 张正健, 等. 微纤化纤维素/聚乳酸薄膜的制备及性能分析[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 47—52. TANG Li-li, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, et al. Preparation and Property Analysis of Microfibrized Cellulose/Poly(lactic Acid) Thin Films[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(15): 47—52.
- [12] 张鹏飞, 陈晓东. 贻贝启发蒙脱石-银/聚乳酸抗菌膜的制备及其性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(2): 295—301. ZHANG Peng-fei, CHEN Xiao-dong. Preparation and Properties of Mussel Inspired Montmorillonite Silver/Poly(lactic Acid) Antibacterial Membrane[J]. *Fine Chemical Industry*, 2019, 36(2): 295—301.
- [13] LYU S, LIU X, GU J, et al. Microstructure Analysis of Poly(lactic Acid)-based Composites During Degradation in Soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 122: 53—60.
- [14] 尹兴, 孙诚, 王蕊, 等. 玻璃纤维/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. *包装工程*, 2016, 37(13): 19—23. YIN Xing, SUN Cheng, WANG Rui, et al. Preparation and Characterization of Glass Fiber/Poly(lactic Acid) Composite Packaging Film[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(13): 19—23.
- [15] 冯诗艺, 蒋悦, 祁悦, 等. PLA/nano-TiO₂ 复合膜的制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2019, 47(7): 82—87. FENG Shi-yi, JIANG Yue, QI Yue, et al. Preparation and Properties of PLA/nano-TiO₂ Composite Membrane[J]. *The Plastics Industry*, 2019, 47(7): 82—87.
- [16] 左迎峰. 干法酯化淀粉/聚乳酸复合材料相容性及其性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014: 10—16. ZUO Ying-feng. Study on The Compatibility And Properties of Starch/Poly(lactic Acid) Composites by Dry esterification[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014: 10—16.
- [17] 孙媚华, 陈迁, 宋光泉. 聚乳酸的降解研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(1): 147—149. SUN Mei-hua, CHEN Qian, SONG Guang-quan. Degradation of Poly(lactic Acid)[J]. *New Chemical Aaterial*, 2013, 41(1): 147—149.
- [18] RAQUEL R, MARÍA V, AMPARO C. Obtaining Antimicrobial Bilayer Starch and Polyester-blend Films with Carvacrol[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 118—133.
- [19] 王璇, 杨鹏, 周琳翔, 等. 改性纳米纤维素对聚乳酸热降解动力学行为影响研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(10): 10127—10132. WANG Xuan, YANG Peng, ZHOU Lin-xiang, et al. Effects of Modified Nanocellulose on Thermal Degradation Kinetics of Poly (Lactic Acid)[J]. *Functional Materials*, 2019, 50(10): 10127—10132.