

协同增容增韧聚乳酸生物降解薄膜的制备及性能研究

李新芳¹, 熊立贵², 赵素芬^{1*}, 李永桂¹, 李彭¹, 王子扬¹, 涂志刚²

(1.中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436; 2.广东开放大学(广东理工职业学院), 广州 510091)

摘要: **目的** 协同改性聚乳酸(PLA)复合材料, 提高其韧性, 获得高韧 PLA 生物降解薄膜的最佳复合配比。**方法** 以 PLA 为基体, 利用双螺杆挤出机将 PLA、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚乙二醇(PEG)和过氧化二异丙苯(DCP)熔融共混后挤出造粒, 再流延挤出制得不同比例的 PLA 薄膜材料, 并对其进行力学性能、透明性能、结晶性能以及微观结构分析等。**结果** 在 PLA 基体中加入 PBAT、PEG 和 DCP, 提高了 PLA 的相容性和韧性, PBAT 和 PEG 的加入提高了 PLA 的结晶能力, 而 DCP 则减弱了 PLA 的结晶能力。PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料中各组分的质量比为 80:10:10:0.03, 此时材料纵向和横向的断裂伸长率分别为 353.61%和 335.37%, 相比纯 PLA 均提高了 42 倍; 纵向和横向拉伸强度分别为 35.31 MPa 和 32.09 MPa, 透光率为 84.69%。此配比下, PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料断面表面呈现均一的形貌, 观察不到明显的 PBAT 颗粒分散相, 其协同增容效果最佳, PLA 的增韧增透效果显著。**结论** 制备了高韧 PLA/PBAT/PEG/DCP 生物降解薄膜, 使复合材料不仅具有良好的韧性, 同时具有较高的透光率, 拓宽了其在包装领域和现代工业领域的应用。

关键词: 聚乳酸; 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯; 协同增容; 增韧; 生物降解

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)03-0033-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.03.005

Preparation and Properties of Polylactic Acid Biodegradable Film with Synergistic Compatibilization and Toughening

LI Xinfang¹, XIONG Liqui², ZHAO Sufen^{1*}, LI Yonggui¹, LI Peng¹, WANG Ziyang¹, TU Zhigang²

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Guangdong Zhongshan 528436, China;

2. Guangdong Open University (Guangdong Polytechnic Institute), Guangzhou 510091, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the polylactic acid biodegradable film material with high toughness by adding poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with good toughening performance and polyethylene glycol (PEG) as a compatibilizer and dicumyl peroxide (DCP) as a compatibilizer. Taking polylactic acid as the matrix, using a twin-screw extruder to melt and blend PLA, PBAT, PEG and DCP, then extrude and pelletize, and then extrude by casting to obtain polylactic acid film materials in different proportions. The mechanical properties, transparency properties, crystallization properties and micro-morphology of PLA biodegradable film materials were analyzed. The research shows that the compatibility and toughness of PLA are improved and the addition of PBAT and PEG improves the crystallization ability of PLA, while DCP weakens the crystallization ability of PLA. When the optimal mass ratio of each component in the

收稿日期: 2024-10-28

基金项目: 广东省普通高校创新团队项目(2023KCXTD084); 广东省普通高校重点领域专项项目(2020ZDZX2099, 2021ZDZX4068, 2022ZDZX3084, 2023ZDZX3095, 2023ZDZX3096); 广东省科技创新战略专项资金(“攀登计划”专项资金)项目(pdjh2023b1024); 中山市社会公益科技研究重大项目(2022B2001)

*通信作者

PLA/PBAT/PEG/DCP film material is 80 : 10 : 10 : 0.03, the longitudinal and transverse elongation at break of the material are 353.61% and 335.37% respectively, which is 42 times higher than that of pure PLA. The longitudinal and transverse tensile strengths are 35.31 MPa and 32.09 MPa respectively, and the light transmittance is 84.69%. Under this ratio, the cross-section surface of the PLA/PBAT/PEG/DCP film material presents a uniform morphology, and no obvious PBAT particle dispersed phase can be observed. Obviously, the synergistic compatibilization effect is the best, and the toughening and light transmittance enhancement effect of PLA is remarkable. Therefore, a high-toughness polylactic biodegradable film can be obtained, making the composite material not only have good toughness but also have a relatively high light transmittance, broadening its applications in the packaging field and modern industrial fields.

KEY WORDS: polylactic acid; poly(butylene adipate-co-terephthalate); co-compatibilization; toughening; biodegradation

聚乳酸 (PLA) 是一种以乳酸为主要原材料聚合得到的聚酯类塑料, 具有优良生物降解性和相容性, 较高的强度和模量, 较宽的加工温度范围, 较强的价格竞争力等优点, 是公认的环境友好材料, 可更好地替代传统石油基塑料。但分子链结构和聚集态的内在原因, 使其断裂伸长率较低、缺口冲击强度不高, 严重限制了其在汽车、包装、电子等现代工业领域的应用^[1-3]。

目前, PLA 增韧改性采取化学方法和物理共混方法, 国内外学者已进行了大量的研究工作^[4-6]。其中, 化学方法通过共聚柔性不结晶链段破坏 PLA 链的规整性, 结晶度降低, 可实现增韧, 但成本较高, 未见产业化。采用“PLA + 弹性体 + 接枝物”的物理方法, 由于界面特异性无法消除, 难以得到增韧 PLA 材料, 但具有成本低的特点。其中, 物理复合改性是最近几年研究比较多的 PLA 增韧方法。相比直接添加增韧剂, 复合改性是在 PLA 基体中加入反应性增容剂或极性/刚性物质填料等多种界面相容剂, 这些界面相容剂与 PLA 分子之间发生物理交联和链端基团增容反应等, 增加 PLA 共混物分子链间的相互作用, 实现协同增容增韧作用。

王鑫^[7]在聚乳酸复合体系中引入羧基化多壁碳纳米管 (CNT), 与多官能团环氧低聚物 (ADR) 及 PLA、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 分子链发生开环反应并生成 PLA-g-PBAT 支化共聚物, 实现了纳米粒子/反应性增容产生的协同增强增韧作用, 其材料的冲击强度和断裂伸长率分别达到 34.92 kJ/m² 和 498%。陈宁等^[8]研究了用大豆油多元醇和 L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯 2 种单体原位聚合制备聚氨酯增韧材料, 通过添加少量过氧化二异丙苯 (DCP), 诱导聚氨酯增韧相与 PLA 基体之间发生增容反应, 制备出具有良好韧性的生物基 PLA 材料, 其缺口冲击强度最大值达到 12.3 kJ/m²。曲玉婷等^[9]在 PLA 和淀粉纳米晶 (SNC) 复合材料中添加聚乙二醇 (PEG) 作为增塑剂, 不仅促进 PLA 结晶, 还改善了 PLA-SNC 的界面相容性, 所得材料的拉伸强度和断裂伸长率最大值分别达到 47.86 MPa 和 10.20%。上述研究中通过对 PLA 进行物理复合改性, 提高了其力学性能, 但未涉及透明性研究。因此, 如何提高 PLA 共混物的界面相容性, 保持一定的透明性, 成为有效增韧 PLA 的关键。

PBAT 是一类具有良好应用前景的热塑性生物降解材料, 具有较好的柔韧性和延展性, 用 PBAT 增韧 PLA 已有较多研究^[10-12], 但两者共混时界面相容性差, 通常出现相分离的情况。PBAT 作为分散相分布在 PLA 的连续相中, 这 2 种聚合物折光指数不同, 形成的界面产生光散射, 其共混物也不透明, PLA 材料增韧后, 透明性降低, 限制了其在透明产品领域的应用。本研究主要在 PLA 基体中加入增韧性能好的 PBAT 改善其力学性能, 再加入相容剂 PEG 和增容剂 DCP 提高其界面相容性, 通过 DCP 的交联作用引发 PLA 与 PBAT 的反应性共混, 协同增容来提高 PBAT 对 PLA 的增韧效果, 并获得一种综合性能良好的 PLA 生物降解薄膜材料。

1 实验

1.1 主要原料及设备

主要原料: 聚乳酸 (PLA), 4032D, 熔体流动速率为 10.0 g/10 min, 美国 NatureWorks 公司; 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT), 熔体流动速率为 4.0 g/10 min, 新疆蓝山屯河聚酯有限公司; 聚乙二醇 (PEG), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 过氧化二异丙苯 (DCP), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

主要设备: DHG-9030 电热恒温鼓风干燥箱, 上海索普仪器有限公司; JA2003N 电子天平, 上海精密仪器仪表有限公司; x(S)N-35 多功能粉碎机, 东莞市房太电器有限公司; TES-65 双螺杆挤出机, 江苏南京诺达挤出装备有限公司; XH-432-25 挤出流延机, 锡华机械科技 (东莞) 有限公司; DSC-Q25 差示扫描量热仪, 美国 TA Instruments 公司; Apreo 2C 扫描电子显微镜, 赛默飞世尔科技公司; XLW 智能电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司; WGT-S 透光率/雾度测定仪, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 样品制备

将 PLA 粒料和 PBAT 粒料于 80 °C 条件下在干燥箱中干燥 24 h。将干燥后的 PLA、PBAT 与 PEG、DCP 等添加剂按一定比例预先在多功能粉碎机中混合均匀, 将得到的各种共混物在挤出机中熔融挤出, 挤出

机各段温度分别为 155、170、175、180、185、180 °C (模头), 螺杆转速为 70 r/min, 将挤出的样品经冷却水冷却后切割造粒。挤出的母粒置于流延机中制成 120 μm 左右厚度的薄膜。最后, 将制好的薄膜置于干燥器中, 在 80 °C 下消去集中应力 12 h。

1.3 力学性能测试

参考 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》, 裁取尺寸为 150 mm×15 mm 的长条形薄膜, 夹具间距为 100 mm, 拉伸速度为 (100±10) mm/min, 在室温下通过智能电子拉力试验机对样品进行断裂伸长率和拉伸强度的测试。

1.4 透明性能测试

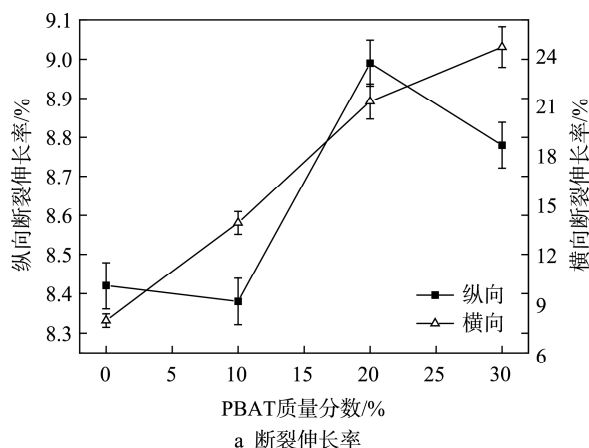
参考 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》, 裁取尺寸为 50 mm×50 mm 的正方形薄膜, 在室温下通过透光率/雾度测定仪对样品进行透光率的测试。

1.5 差示扫描量热 (DSC) 分析

参考 JY/T 0589.3—2020《热分析方法通则 第 3 部分: 差示扫描量热法》, 称取 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料 5~8 mg, 放入铝坩埚。第一次升温, 从室温升温至 200 °C, 升温速度为 10 °C/min, 恒温 3 min 以消除热历史; 降温至 -50 °C, 降温速度为 10 °C/min, 保温 2 min; 再以 10 °C/min 的速度升温至 200 °C; 记录曲线, 测试气氛为氮气。薄膜材料中 PLA 组分的相对结晶度计算公式见式 (1) [8]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\phi_f \times \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 和 ΔH_{cc} 分别为薄膜材料中 PLA 组分的熔融焓 ($J \cdot g^{-1}$) 和结晶焓 ($J \cdot g^{-1}$); ΔH_f^0 为 PLA 在 100% 结晶时的熔融焓 ($93.7 J \cdot g^{-1}$) [13]; ϕ_f 为薄膜材料中 PLA 组分的质量分数。



1.6 扫描电镜 (SEM) 分析

参考 JY/T 0584—2020《扫描电子显微镜分析方法通则》, 取薄膜样品中间光滑的位置。将样品提前在液氮中低温断裂, 然后在样品断面上粘导电胶进行镀金。用加速电压为 5 kV 的冷场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察样品的表面微观形貌 [8]。

2 结果与讨论

2.1 PLA/PBAT 薄膜的力学性能和透明性能研究

PBAT 是一种可完全生物降解的柔性材料, 既有较好的冲击性能和断裂伸长率, 也有优良的加工性 [13-14], 因此选用成本低的 PBAT 有效增韧 PLA。

不同质量配比的 PLA/PBAT 薄膜力学性能和透明性能的测试结果如图 1 和表 1 所示。从图 1a~b 和表 1 可知, 纯 PLA 具有低断裂伸长率和高拉伸强度; 在 PLA/PBAT 薄膜材料中, 随着 PBAT 含量的增加, PLA/PBAT 薄膜的纵向伸长率略有增加, 且增幅不大, 横向伸长率大于纵向伸长率。当 PBAT 质量分数为 30% 时, 相比纯 PLA 的纵向和横向伸长率分别提高 4.3% 和 208%, 表明分散在 PLA 基体中的 PBAT 柔性材料, 作为应力集中点转化成更细小的裂纹消耗能量, 提高 PLA 的韧性 [15]。同时, 随着 PBAT 含量的增加, PLA/PBAT 薄膜越来越柔软, 拉伸强度逐渐降低, 当 PBAT 质量分数为 30% 时, 相比纯 PLA 的纵向和横向拉伸强度分别降低 23.5% 和 52.5%。这可能是由于 PLA 的拉伸强度相对较高, 加入拉伸强度小的柔韧材料 PBAT 后, 导致整个材料的拉伸强度下降; 另外, PLA 与 PBAT 的界面作用力较弱, 在改善柔韧性的同时也降低了材料的拉伸强度。PLA/PBAT 薄膜的纵向拉伸强度比横向拉伸强度高, 这是由于薄膜在拉伸时, 分子链沿着纵向平行排列 [16]。

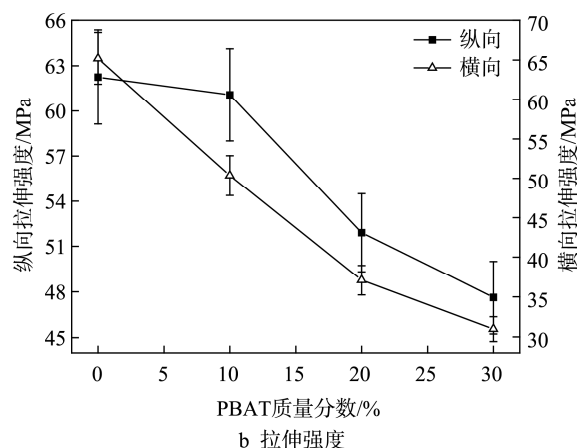


图 1 PBAT 含量对 PLA/PBAT 薄膜力学性能的影响

Fig.1 Influence of PBAT content on the mechanical properties of PLA/PBAT film

表 1 PLA/PBAT 薄膜力学性能和透明性能数据
Tab.1 Mechanical properties and transparency data of PLA/PBAT film

PLA/PBAT 质量比	断裂伸长率 (纵向/横向) /%	拉伸强度 (纵向/横向) /MPa	透光率/%
100/0	8.42/7.92	62.25/65.20	93.42
90/10	8.38/13.78	61.07/50.36	70.34
80/20	8.99/21.10	51.91/37.08	61.85
70/30	8.78/24.38	47.62/30.97	54.92
0/100	589.21/506.36	28.13/26.65	35.65

从表 1 可知,随着 PBAT 含量的增加,PLA/PBAT 薄膜的透光率逐渐降低,当 PBAT 质量分数为 30%时,PLA/PBAT 薄膜的透光率为 54.92%。这是由于 PBAT 的透明性较低,透光率仅为 35%左右,而 PLA 和 PBAT 混合时出现相分离,2 种聚合物折光指数不同,形成的界面发生光散射,导致透明性降低。

通过图 1 和表 1 的数据分析,综合力学性能和透明性能,选用 PLA/PBAT 质量配比为 90:10 作为基准组分,做进一步研究。

2.2 PLA/PBAT/PEG 薄膜的力学性能和透明性能研究

PEG 具有良好的黏合性和润湿性,能有效改善 PLA 的相容性,从而提高 PLA 的亲水性和力学性能,并加快其生物降解速率。选用 PEG 作为相容剂加入 PLA/PBAT 共混物,PEG 的质量分数分别为 0%、1%、3%、5%、7%、9%、10%、12%和 15%,其力学性能和透明性能测试结果如图 2 和表 2 所示。

由图 2a 和表 2 可知,随着 PEG 含量的增加,PLA/PBAT/PEG 薄膜的断裂伸长率先增大后减小,尤其横向伸长率增加较多,当 PEG 质量分数为 9%~10%时,薄膜材料纵向和横向伸长率达到最大值,相比 PLA/PBAT 材料分别提高 18.0%和 95.1%。这可能是由于 PEG 作为增塑剂和相容剂,有助于 PLA 分子链的伸展,且 PEG 分子端基团与 PLA 大分子链端羧基基团发生耦合,增大了 PLA 分子的空间体积,导致

邻近 PLA 分子链间的作用减弱,从而提高了 PLA 的韧性。当 PEG 质量分数>10%时,PEG 分散较多,尺寸大,大量的缺陷存在造成共混材料应力集中,导致断裂伸长率下降^[17]。

由图 2b 和表 2 可知,PLA/PBAT/PEG 薄膜的拉伸强度呈下降趋势,PEG 的加入明显降低了薄膜材料的拉伸强度。这是由于 PEG 分开了 PLA 大分子中的连接点,屏蔽了 PLA 大分子缠结在一起的作用中心,减少了 PLA 大分子间的次价力,提高了 PLA 分子链的柔韧性,从而降低了其拉伸强度^[17]。

从表 2 可知,随着 PEG 含量的增加,PLA/PBAT/PEG 薄膜的透光率先增大后减小,当 PEG 质量分数为 10%时,薄膜透光率达到最大值,为 84.11%,透明性能较好。

通过图 2 和表 2 的数据分析,选用 PEG 的质量配比为 10%。

2.3 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜的性能研究

DCP 是一种反应性相容剂,可提高 PLA 与 PBAT 的界面结合力。根据 2.1 节和 2.2 节的研究结果,在选定 PLA 的质量分数为 80%,PBAT 的质量分数为 10%,PEG 质量分数为 10%后,通过添加不同含量的 DCP 实现协同增容。DCP 的质量分数分别为 0.01%、0.03%、0.06%、0.08%和 0.10%,进一步研究 DCP 含量对 PLA/PBAT/PEG 薄膜材料力学性能、透明性能、结晶性能和断面形貌的影响。

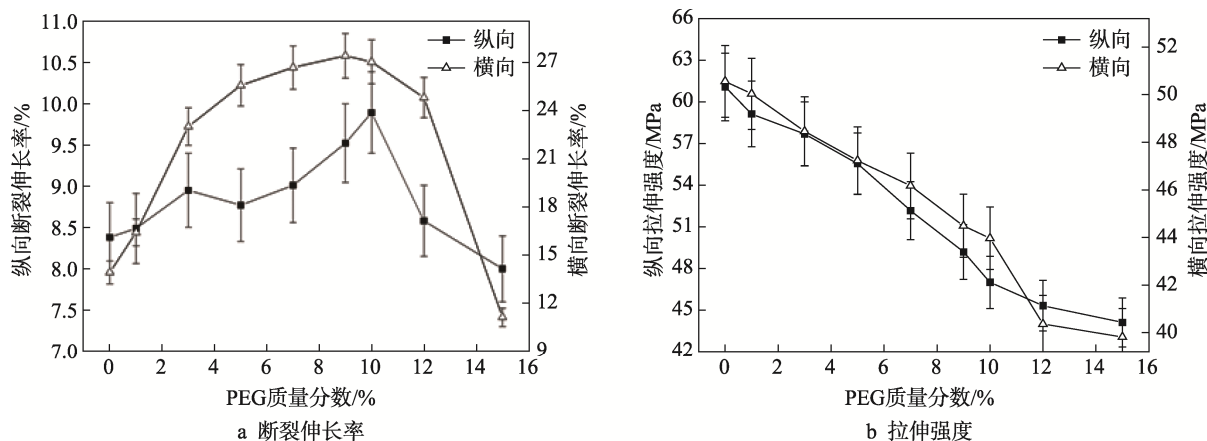


图 2 PEG 含量对 PLA/PBAT/PEG 薄膜力学性能的影响

Fig.2 Influence of PEG content on the mechanical properties of PLA/PBAT/PEG film

表 2 PLA/PBAT/PEG 薄膜力学性能和透明性能数据
Tab.2 Mechanical properties and transparency data of PLA/PBAT/PEG film

PLA/PBAT/PEG 质量比	断裂伸长率 (纵向/横向) /%	拉伸强度 (纵向/横向) /MPa	透光率/%
90/10/0	8.38/13.78	61.07/50.36	70.34
89/10/1	8.49/16.20	59.12/49.83	72.16
87/10/3	8.95/22.61	57.68/48.26	77.89
85/10/5	8.77/25.10	55.54/47.03	81.09
83/10/7	9.01/26.18	52.16/45.97	82.67
81/10/9	9.52/26.89	49.18/44.29	83.55
80/10/10	9.89/26.52	47.00/43.77	84.11
78/10/12	8.58/24.36	45.32/40.16	83.23
75/10/15	8.00/11.07	44.10/39.62	79.16

2.3.1 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜的力学性能和透明性能研究

PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料的力学性能和透明性能如图 3a~b 和表 3 所示。由图 3a 和表 3 可知,随着 DCP 含量的增加,薄膜的断裂伸长率先增大后减小,且提高很多。当 DCP 质量分数为 0.03%时,薄膜纵向和横向伸长率达到最大值,分别为 353.61%和 335.37%,相比纯 PLA 均提高了 42 倍,呈现较高的韧性。这是由于加入 DCP 后,增强了 PLA-PBAT-PEG 多相间的界面黏附,提高了界面相容性;受到外力作用后,薄膜较易形变,延展性提高,且多相传递消耗更多的能量,导致断裂伸长率增大^[15,18]。当 DCP 的质量分数>0.03%时,PLA-PBAT-PEG 界面相容性下降,薄膜的断裂伸长率也下降。

由图 3b 和表 3 可知,随着 DCP 含量的增加,薄膜的纵向和横向拉伸强度呈下降趋势,当 DCP 质量分数为 0.01%~0.06%时,薄膜拉伸强度下降较快;DCP 质量分数为 0.06%~0.10%时,薄膜拉伸强度下降较缓慢,说明 DCP 的添加量需严格控制,应保持在微量水平。

从表 3 可知,随着 DCP 含量增加,PLA/PBAT/PEG/

DCP 薄膜的透光率基本保持在 80%左右,当 DCP 质量分数为 0.01%~0.06%时,薄膜透光率>83%,最佳值为 84.69%,呈现较好的透明性能。

通过图 3 和表 3 的数据分析,选用 DCP 的质量分数为 0.03%时,PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜的综合性能最佳。

2.3.2 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜的结晶性能研究

PLA 及 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料的熔融和结晶参数见表 4。从表 4 可知,在 PLA 基体中添加 PBAT 和 PEG 后,PLA 组分的玻璃化转变温度(t_g)和冷结晶温度(t_{cc})均明显向低温偏移,熔融焓(ΔH_m)增加,结晶度(X_c)提高,薄膜材料中 PLA 组分的冷结晶温度较纯 PLA 的 120.8 °C 降到 116.6 °C,熔融焓从 15.5 J·g⁻¹ 提高到 20.9 J·g⁻¹,结晶度从 2.8% 提高到 8.3%,表明 PBAT 和 PEG 的加入提高了 PLA 的结晶能力。这可能是由于在增韧相 PBAT 和增塑剂 PEG 的协同作用下,增强了 PLA 分子链段的运动能力,相似的结果也在聚氨酯反应性增韧 PLA 共混物中观察到^[8]。同时,PLA 组分的玻璃化转变温度比纯 PLA 降低 1.7 °C,说明 PEG 的加入改善了 PLA-PBAT 的界面相容性。

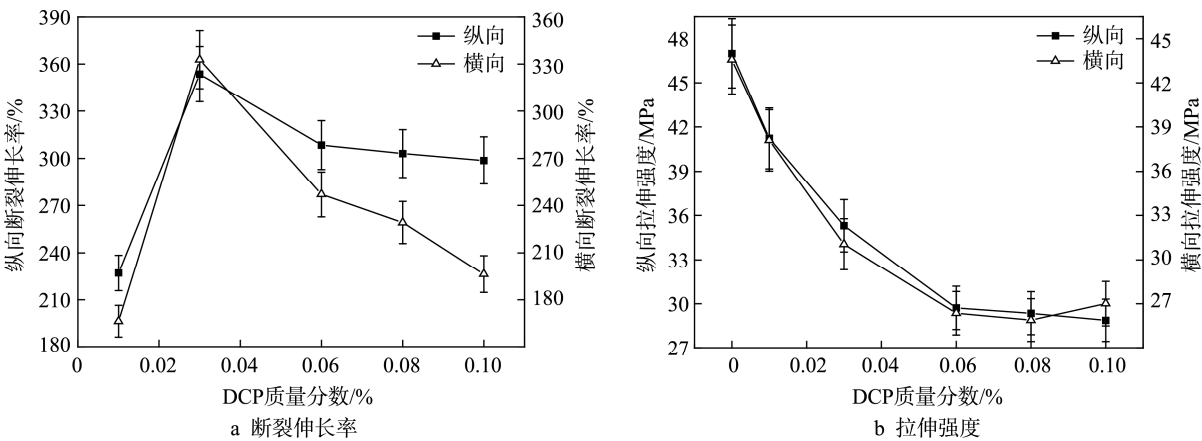


图 3 DCP 含量对 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜力学性能的影响
Fig.3 Influence of DCP content on the mechanical properties of PLA/PBAT/PEG/DCP film

表 3 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜力学性能和透明性能数据
Tab.3 Mechanical properties and transparency data of PLA/PBAT/PEG/DCP film

PLA/PBAT/PEG/DCP 质量比	断裂伸长率（纵向/横向）/%	拉伸强度（纵向/横向）/MPa	透光率/%
100/0/0/0	8.42/7.92	62.25/65.20	93.42
80/10/10/0	9.89/26.52	47.00/43.77	84.11
80/10/10/0.01	227.16/184.70	41.22/38.65	83.98
80/10/10/0.03	353.61/335.37	35.31/32.09	84.69
80/10/10/0.06	308.39/257.84	29.72/27.70	83.36
80/10/10/0.08	302.98/241.69	29.35/27.26	81.87
80/10/10/0.10	298.67/212.03	28.87/28.31	79.67

表 4 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜熔融和结晶参数
Tab.4 Melting and crystallization parameters of PLA/PBAT/PEG/DCP film

PLA/PBAT/PEG/DCP 质量比	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
100/0/0/0	60.5	120.8	154.7	12.9	15.5	2.8
80/10/10/0	58.8	116.6	154.5	14.7	20.9	8.3
80/10/10/0.01	58.5	116.1	153.2	30.4	32.9	3.3
80/10/10/0.03	58.3	116.0	152.1	33.8	38.4	6.1
80/10/10/0.06	58.6	115.8	152.0	34.6	36.5	2.5
80/10/10/0.08	58.9	116.3	151.4	33.3	35.1	2.4
80/10/10/0.10	58.8	116.5	150.1	32.1	33.6	2.0

随着 DCP 质量分数由 0 增加到 0.1%,PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料中 PLA 组分的熔融温度 (t_m) 从 154.5 $^{\circ}\text{C}$ 降到 150.1 $^{\circ}\text{C}$, 结晶度从 8.3%降到 2.0%, 但是 PLA 的玻璃化转变温度和冷结晶温度变化不大, 说明添加 DCP 提高了 PLA 分子链间的作用力, 减弱了其运动能力, 使结晶受阻^[8]。

通过综合分析 DCP 含量对 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料力学性能、透明性能和结晶性能的影响, 选用 DCP 最佳质量分数为 0.03%。因此, PLA/PBAT/

PEG/DCP 薄膜材料中各组分的质量最佳配比为 80 : 10 : 10 : 0.03, 此时材料的纵向和横向断裂伸长率分别为 353.61%和 335.37%, 相比纯 PLA 提高了 42 倍, 拉伸强度>32 MPa, 透光率>84%, PLA 的增韧增透效果明显。

2.3.3 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜的断面形貌分析

PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料的脆断表面 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可知, 未加入 DCP 时, PLA/PBAT/PEG 薄膜材料断面表面出现大量颗粒分

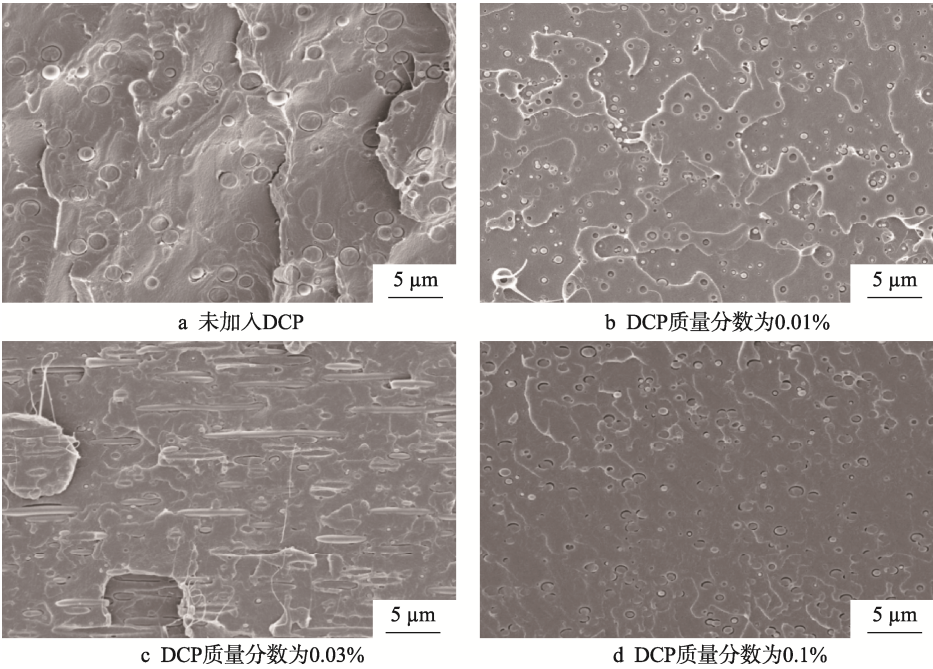


图 4 DCP 含量对 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜脆断表面 SEM 的影响
Fig.4 Influence of DCP content on the SEM of the brittle fracture surface of PLA/PBAT/PEG/DCP film

散相和孔洞,且颗粒尺寸较大(图 4a),但材料断面表面粗糙,说明 PEG 的添加改善了 PLA 与 PBAT 的界面相容性,导致 PLA/PBAT/PEG 薄膜材料具有一定的韧性,这与 2.2 节的研究结果一致。添加 0.01% DCP 后,PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料中多相界面模糊,断面表面光滑、平整,PBAT 因界面脱黏现象而形成的颗粒和孔洞显著减少,且颗粒分散相尺寸减小(图 4b)。添加 0.03% DCP 后,PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料呈现均一的形貌,断面表面粗糙,观察不到明显的 PBAT 颗粒分散相,而 PBAT 相被拉长变形(图 4c),说明提高了断面多相间的界面结合力,界面相容性呈现最佳^[19],且特别有利于 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜韧性的提高,这与 2.3.1 小节的研究结果一致。添加 0.1% DCP 后,断面表面光滑、平整,呈现少量颗粒和孔洞(图 4d),多相界面相容性降低,不利于剪切应力分散和传递,导致 PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜力学性能和透明性能降低。

3 结语

选用 PBAT 为增韧材料,PEG 为界面相容剂,DCP 为增容剂,添加到 PLA 基体中,研究 PLA 生物降解薄膜材料的力学性能、透明性能、结晶性能和微观形貌。研究结果如下。

1) 在 PLA 基体中加入 PBAT、PEG 和 DCP 后,提高了 PLA 的相容性和韧性,PBAT 和 PEG 的加入提高了 PLA 的结晶能力,而 DCP 的加入则减弱了 PLA 的结晶能力。PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料中各组分的质量比为 80:10:10:0.03,此时薄膜的纵向和横向断裂伸长率分别为 353.61% 和 335.37%,相比纯 PLA 均提高了 42 倍,纵向和横向拉伸强度分别为 35.31 MPa 和 32.09 MPa,透光率为 84.69%,PLA/PBAT/PEG/DCP 薄膜材料断面表面呈现均一的形貌,也观察不到明显的 PBAT 颗粒分散相。显然,其协同增容效果最佳,PLA 的增韧增透效果显著。

2) 在 PLA 基体中添加 PBAT 和 PEG 后,PLA 组分的玻璃化转变温度和冷结晶温度均明显向低温偏移,熔融焓增加,结晶度提高,薄膜材料中 PLA 组分的结晶度从 2.8% 提高到 8.3%。显然,PBAT 和 PEG 的加入提高了 PLA 的结晶能力。

3) 在 PLA/PBAT/PEG 薄膜材料中添加 DCP 后,PLA 组分的熔融温度由 154.5 °C 降到 150.1 °C,结晶度从 8.3% 降到 2.0%,说明通过 DCP 的交联作用引发 PLA 与 PBAT 的反应性共混,减弱了 PLA 的结晶能力。考虑到材料拉伸强度和结晶度的降低,DCP 的添加量需严格控制,应保持在微量水平。

参考文献:

[1] CHEN X, YAN N. A Brief Overview of Renewable

Plastics[J]. *Materials Today Sustainability*, 2020, 7: 100031.

[2] HELANTO K E, MATIKAINEN L, TALJA R, et al. Biobased Polymers for Sustainable Packaging and Bio-barriers: A Critical Review[J]. *Ecology, Environment & Conservation*, 2019, 14: 4902-4951.

[3] HAMAD K, KASEEM M, AYYOUB M, et al. Polylactic Acid Blends: The Future of Green, Light and Tough[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 85: 83-127.

[4] KIM D Y, LEE J B, LEE D Y. Selective Localization of Nanofiller on Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-Cotere Ephthalate) Nanocomposites via the Surface Energy and Melt Blending Technique[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(8): 3287-3300.

[5] FARAH S, ANDERSON D G, LANGER R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications: A Comprehensive Review[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 367-392.

[6] PLATNIEKS O, GAIDUKOV S, KUMAR THAKUR V, et al. Bio-Based Poly (Butylene Succinate): Recent Progress, Challenges and Future Opportunities[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 161: 110855.

[7] 王鑫. 纳米粒子/反应性增容协同增强增韧 PLA/PBAT 不相容共混物相形态调控及机理研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020: 41-42.

WANG X. Study on Phase Morphology Regulation and Mechanism of PLA/PBAT Incompatible Blends Reinforced and Toughened by Nanoparticles/Reactive Compatibilization[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020: 41-42.

[8] 陈宁, 汪文俊, 单鹏嘉, 等. DCP 对生物基单体原位聚合增韧聚乳酸效果的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(23): 51-58.

CHEN N, WANG W J, SHAN P J, et al. Influence of DCP on Toughening Efficacy of PLA Modified via In-situ Polymerization of Biobased Monomers[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(23): 51-58.

[9] 曲玉婷, 王立梅, 齐斌. 聚乙二醇对聚乳酸/淀粉纳米晶复合材料性能的影响[J]. *中国塑料*, 2022, 36(8): 56-61.

QU Y T, WANG L M, QI B. Effect of Poly(Ethylene Glycol) on Properties of Poly(Lactic Acid)/Starch Nanocrystal Composites[J]. *China Plastics*, 2022, 36(8): 56-61.

[10] KANG H, MIAO X, LI J, et al. Synthesis and Characterization of Biobased Thermoplastic Polyester Elastomers Containing Poly(Butylene 2,5-Furandicarboxylate)[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(25): 14932-14940.

[11] JIAO J, ZHENG X B, HUANG X B. An Overview on

- Synthesis, Properties and Applications of Poly (Butylene-Adipate-Co-Terephthalate)-PBAT[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1): 19-26.
- [12] HAN Y, SHI J W, MAO L X, et al. Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(50): 21779-21790.
- [13] 杨文德. 薄膜用全生物降解 PLA/PBAT 材料的制备及吹塑薄膜工艺探究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2021: 43-46.
- YANG W D. Preparation of Biodegradable PLA/PBAT Material for Film and Study on Film Blowing Process[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021: 43-46.
- [14] WU F, MISRA M, MOHANTY A K. Challenges and New Opportunities on Barrier Performance of Biodegradable Polymers for Sustainable Packaging[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 117: 101395.
- [15] 李新芳, 黄旭平, 洪鹏, 等. 生物降解聚乳酸复合材料的增韧增透性能研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(7): 157-161.
- LI X F, HUANG X P, HONG P, et al. Study on Toughness and Transparency of Biodegradable Polylactic Acid Composites[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(7): 157-161.
- [16] 颜祥禹, 潘宏伟, 王哲, 等. PBAT/PLA/TPS 生物降解薄膜的制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2016, 44(10): 9-13.
- YAN X Y, PAN H W, WANG Z, et al. Preparation and Properties of Biodegradable PBAT/PLA/TPS Blown Films[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(10): 9-13.
- [17] 刘琪芳. 改性聚乳酸复合材料的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018: 43-48.
- LIU Q F. Study on Preparation and Properties of Modified Polylactic Acid Composites[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018: 43-48.
- [18] 蔡小琳. 小分子反应性增容 PLA/PBS 共混物结构和性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- CAI X L. Study on Structure and Properties of PLA/PBS Blends with Small Molecular Reactive Compatibilization[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [19] 罗卫华, 王正良, 袁彩霞, 等. 反应增容 HDPE 基木塑复合材料及增容机制[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(1): 125-132.
- LUO W H, WANG Z L, YUANG C X, et al. Reactive Compatibilization of Wood Fibre/HDPE Composites and Its Mechanism[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(1): 125-132.