

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.005

PLA/PBAT双向拉伸薄膜的制备及性能

尹远¹, 余月红², 吴晓如²

(1. 汕头东风印刷股份有限公司, 广东汕头 515000; 2. 广东鑫瑞新材料科技有限公司, 广东汕头 515000)

摘要:以聚乳酸(PLA)和聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯(PBAT)为原料,利用挤出流延机制备共混流延厚片,并通过双向拉伸设备将厚片拉伸成膜,研究了不同质量比例的PLA和PBAT对PLA/PBAT共混物的成膜性能、力学性能和光学性能的影响,发现当PLA和PBAT质量比例为7:3时,PLA/PBAT可以顺利拉伸成膜,且断裂伸长率达到最大值,薄膜韧性得到提高的同时保持较好的强度和光学性能。然后以乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)为相容剂,在PLA和PBAT质量比为7:3时,研究不同质量分数ATBC对PLA/PBAT共混薄膜力学性能、热稳定性性能、光学性能以及热力学性能的影响。结果表明:当加入0.5%质量分数的ATBC时,共混薄膜综合性能达到最佳,其中拉伸强度由不含ATBC时的76.32 MPa提高到85.21 MPa,热收缩率(80℃,30 min)为2.16%,比未添加ATBC时降低了9.24%。

关键词:双向拉伸;聚乳酸/聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯;薄膜;相容性

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0025-05

Preparation and Properties of PLA/PBAT Biaxially Oriented Films

Yin Yuan¹, Yu Yuehong², Wu Xiaoru²

(1. Shantou Dongfeng Printing Co., Ltd, Shantou 515000; 2. Guangdong Xinrui New Material Technology Co., Ltd, Shantou 515000)

Abstract : The effect of different mass ratios of polylactic acid (PLA) and poly(butyleneadipate-co-terephthalate)(PBAT) on the film forming property, mechanical properties and optical properties of PLA/PBAT blend films was studied by extrusion casting and biaxial stretching. When the mass ratio of PLA and PBAT in the mixture is 7:3, PLA/PBAT thick sheets can be smoothly stretched into a film with maximum elongation at break, and the toughness of the film is improved while maintaining good strength and optical properties. Then, the influence of different mass fractions of acetyl tributyl citrate (ATBC) on the mechanical properties, thermal stability, optical properties and thermodynamic performance of PLA/PBAT blend films was studied when the mass ratio of PLA and PBAT is 7:3. The results show that the omprehensive performance of the PLA/PBAT blend films are the best when 0.5% mass fraction ATBC is added. Among them, the tensile strength is increased from 76.32 MPa without ATBC to 85.21 MPa, and the heat shrinkage rate (80℃, 30 min) is 2.16%, which is 9.24% lower than when ATBC is not added.

Keywords : biaxial stretching ; polylactic acid/poly(butyleneadipate-co-terephthalate) ; film ; compatibilization

塑料薄膜^[1]作为复合包装中的重要基材之一,不仅柔韧性优异、透明度高、阻气阻湿性好、成本低、使用方便,而且印刷性好、色彩艳丽、图案新颖,已成为下游客户产品宣传、品牌树立的重要介质,尤其是以双向拉伸聚丙烯(BOPP)^[2]、聚对苯二甲酸乙二酯(BOPET)^[3]等为代表的双向拉伸薄膜更是长期占据包装行业高端领域市场。

随着世界各国环保政策的实行,可降解材料替

代传统材料应用的呼声亦越来越高。聚乳酸(PLA)与聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯(PBAT)作为目前应用最为广泛的两款可降解材料,PLA^[4-5]力学强度高,加工性能好,但是制品发脆,而PBAT^[6-7]链段柔顺,具有很好的柔韧性,力学性能却较差。因此,将PLA与PBAT进行共混改性制备PLA/PBAT共混物^[8-10]可取长补短,获得综合性能优异的可降解混合材料。但是PLA与PBAT的相容性较差,通常需要

通信作者: 尹远, 硕士, 主要研究方向为功能性薄膜材料

收稿日期: 2022-07-26

引用格式: 尹远, 余月红, 吴晓如. PLA/PBAT双向拉伸薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 25-29.

Yin Yuan, Yu Yuehong, Wu Xiaoru. Preparation and properties of PLA/PBAT biaxially oriented films[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 25-29.

添加一定量的相容剂改善共混体系的相容性^[11-14]。秦学飞等^[15]用转矩流变仪制备 PLA/PBAT/ADR 共混物,研究扩链剂 ADR 对 PLA/PBAT 加工过程中降解性能的影响,发现添加 ADR 可提高 PLA/PBAT 的流变转矩,且当 ADR 质量分数为 0.3% 时,体系的转矩达到最平稳状态,说明 ADR 的扩链作用能够抑制材料的降解。但是 ADR 含量继续增加的话,会使 PLA 与 PBAT 发生交联,导致体系的稳定性变差。Kilic 等^[16]用环氧化多面体低聚倍半硅氧烷(Epoxy-POSS)的单环氧化物、三环氧化物和多环氧化物增容 PLA 与 PBAT,通过扫描电子显微镜发现环氧化硅氧烷总是存在于 PLA 与 PBAT 的相界面处,其环氧基团与 PLA, PBAT 的末端基团发生了反应,且 Epoxy-POSS 降低了 PBAT 作为分散相在体系中的体积,提高了 PLA/PBAT 共混物的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度等。

笔者采用乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)为相容剂,通过挤出流延的方式制备 PLA/PBAT 片状共混物,再采用双向拉伸的方式对 PLA/PBAT 进行拉伸成膜,研究 ATBC 对 PLA/PBAT 共混薄膜拉伸性能、光学性能、热性能等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: Luminy[®] LX175, 泰国 Total-corbion 公司;

PBAT: TH801T, 新疆蓝山屯河化工股份有限公司;

ATBC: 山东科兴化工有限责任公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: TDS-30/20 型, 南京诺达挤出设备有限公司;

双向拉伸薄膜试验机: 汕头金平粤华机械设备有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9955A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

万能力学试验机: SLW 型, 济南兰光机电技术有限公司;

雾度仪: AT-4775 型, 德国 BYK 公司;

差式扫描量热(DSC)仪: DSC25 型, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

(1) 纯 PLA/PBAT 薄膜的制备。

将 PBAT 放入 80℃ 烘箱中干燥 6 h, 然后与 PLA 以一定的比例充分混合后加入到双螺杆挤出机中,

熔融挤出并流延成片, 调整牵引收卷速率, 收卷成 200 μm 左右的 PLA/PBAT 厚片。PLA/PBAT 厚片挤出成型工艺参数见表 1。

表 1 PLA/PBAT 混合薄膜挤出成型参数

工艺参数	数值
挤出温度(一区)/℃	80
挤出温度(其他)/℃	170 ~ 200
模头温度/℃	220
冷鼓温度/℃	30
投料速率/(kg·min ⁻¹)	10
牵引速率/(m·min ⁻¹)	1.2 ~ 1.4

取厚片厚度均匀部分, 裁成 12 cm×12 cm 的方块状, 放入双向拉伸试验机中进行 3×3 倍的同步双向拉伸, 得到厚度为 20 ~ 25 μm 的双向拉伸 PLA/PBAT 薄膜。薄膜拉伸时预热温度为 90℃, 预热时间 30 s。

(2) ATBC 增容 PLA/PBAT 薄膜的制备。

以同样的方式干燥 PBAT 后, 与 PLA、ATBC 进行物理搅拌混合后投入双螺杆挤出机中熔融共混制备 ATBC 增容的 PLA/PBAT 厚片, 并采用同样的工艺参数对 ATBC 增容 PLA/PBAT 薄膜进行双向拉伸。

(3) 共混薄膜的热定型处理。

采用自制的定型模具分别固定薄膜的四条边, 然后放入鼓风烘箱中热定型, 定型温度为 120℃, 定型时间为 3 min。

1.4 性能测试与结构表征

薄膜的拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 的标准进行测试, 将薄膜通过裁具裁切成长 150 mm、宽 (15±0.1) mm 的长条形, 夹具间距设置为 100 mm, 拉伸速度为 (100±10) mm/min。

光学性能采用雾度仪进行测试, 将薄膜正对光源, 读取雾度、清晰度、透光率。

热稳定性能测试将薄膜裁成 100 mm×100 mm 的标样, 用菲林软尺量取四条边的准确尺寸, 精确到 0.1 mm, 然后将薄膜平铺在平台上, 放入烘箱中, 一段时间后从烘箱取出, 待薄膜冷却到室温后再用菲林软尺重新量取薄膜四条边的准确尺寸, 据此计算薄膜的热收缩率。

热力学性能采用 DSC 仪进行测试, 称量 5 ~ 10 mg 薄膜样品置于铝锅中, 盖上盖子, 压实, 放入 DSC 仪中, 设置温度范围为 -50 ~ 220℃, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PLA与PBAT组分变化对PLA/PBAT共混体系双向拉伸性能影响

表2为PLA/PBAT共混体系的双向拉伸性能。由表2可知,纯PLA与PLA/PBAT共混体系中PBAT含量较低的挤出厚片都可以顺利拉伸成膜,且薄膜厚度差异不大,偏差均保持在较低的范围。但是当PBAT质量分数增加到40%时,挤出厚片在拉伸成膜时的破膜率大大增加,成膜率仅70%,薄膜厚度偏差达到 $\pm 0.9\ \mu\text{m}$,当PBAT的质量分数增加到50%时,则完全无法进行 3×3 的双向拉伸,最大拉伸倍率仅为 2.5×2.5 ,薄膜厚度与偏差都远高于其他薄膜。这是因为PBAT本身的性能导致,PBAT材料通常较软,强度较差,因此当共混体系中PBAT含量过高

表2 PLA/PBAT共混体系的双向拉伸性能

PLA/PBAT(质量比)	拉伸性能	薄膜厚度及偏差/ μm
10:0	拉伸顺利,完全不破膜	22.5 $\pm$ 0.4
9:1	拉伸顺利,完全不破膜	22.8 $\pm$ 0.7
8:2	拉伸顺利,完全不破膜	22.4 $\pm$ 0.7
7:3	拉伸顺利,完全不破膜	22.6 $\pm$ 0.6
6:5	出现拉伸破膜情况,破膜率为30%左右	22.8 $\pm$ 0.9
5:5	无法高倍率拉伸,最大拉伸倍率为 2.5×2.5	32.6 $\pm$ 1.2

表3 混合薄膜性能与PLA、PBAT组分含量的关系

	PLA与PBAT质量比					
	纯PLA	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
屈服强度/MPa	62.36	58.83	52.65	49.53	36.16	28.54
拉伸强度/MPa	98.73	93.46	85.65	76.32	65.28	42.17
断裂伸长率/%	60.65	83.12	95.88	111.45	98.32	55.48
拉伸弹性模量/MPa	3286	2943	2854	2636	2254	1335
雾度/%	0.46	0.83	1.25	1.63	2.32	4.87
清晰度/%	99.68	99.45	99.12	98.85	98.35	97.43
透光率/%	94.20	93.45	93.46	93.23	92.68	92.12

2.3 ATBC含量对PLA/PBAT薄膜的力学性能的影响

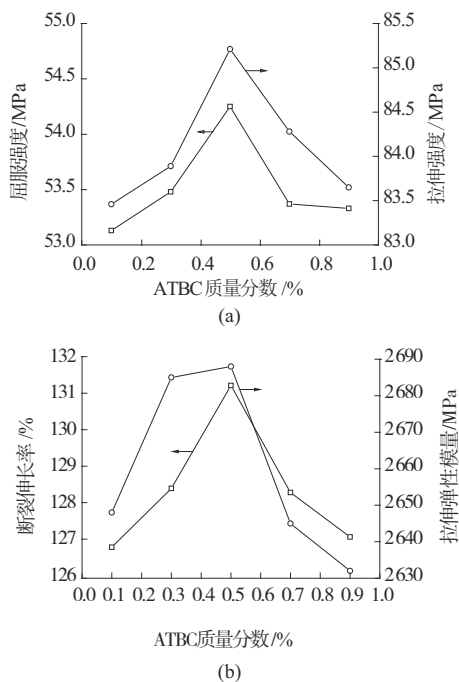
PLA/PBAT薄膜力学性能随ATBC含量的变化如图1所示。随着ATBC质量分数的增加,PLA/PBAT薄膜的力学性能先增加后减小,当ATBC质量分数为0.5%时,屈服强度、拉伸强度与断裂伸长率均达到最大值,分别为54.25 MPa, 85.21 MPa, 131.28%,相比于未添加ATBC的PLA/PBAT薄膜,屈服强度提高9.53%,拉伸强度提高11.65%,断裂伸长率提高17.79%。当ATBC含量为0.3%与0.5%

时,铸片的强度大幅下降,受热后的拉伸性能也变差,这也是PLA与PBAT的性能差异,以及PBAT不适合双向拉伸的原因。

2.2 PLA与PBAT组分变化对PLA/PBAT薄膜性能的影响

PLA与PBAT以不同比例挤出、拉伸成膜后的力学性能与光学性能见表3。由表3可知,当PLA与PBAT质量比为5:5时,由于拉伸倍率的差异,薄膜厚度不同导致的薄膜性能差异较大。在其他体系中,随着PBAT组分的增加,薄膜的强度、模量逐步下降,断裂伸长率提高,且当PLA与PBAT质量比为7:3时,薄膜的断裂伸长率达到最大,为111.45%,说明PBAT的加入,可有效改善PLA/PBAT共混薄膜的韧性。但是当PLA/PBAT混合体系PBAT含量继续增加时,薄膜的断裂伸长率反而下降,这是因为薄膜中PBAT含量高,薄膜的整体强度下降明显,双向拉伸时分子链伸展不够充分,结晶率较低,韧性变差,所以薄膜的断裂伸长率发生下降。由于PBAT不透明,所以共混薄膜的光学性能随着体系中PBAT含量的增加而下降,当PLA与PBAT质量比为6:4时,下降幅度明显增加。综合以上分析,当PLA与PBAT质量比为7:3时,共混体系薄膜依然具有较高的强度与较好的光学性能,且韧性明显提高,因此,笔者制备ATBC增容PLA/PBAT共混薄膜选择PLA与PBAT质量比为7:3的混合体系。

时,拉伸弹性模量相近,分别为2 685 MPa与2 688 MPa,而未添加ATBC的PLA/PBAT薄膜的拉伸弹性模量可达到2 636 MPa,说明ATBC对共混薄膜的拉伸弹性模量影响较小,添加ATBC后,薄膜的挺度几乎没有变化。显然,添加ATBC后薄膜的拉伸性能得到有效改善,在体系中起到相容作用,但当ATBC含量过量时,则仅作为小分子存在于体系中,反而影响了共混薄膜整体的力学性能,导致薄膜拉伸强度、屈服强度、断裂伸长率下降,但对薄膜的拉伸弹性模量几乎没有影响。



a—拉伸、屈服强度;b—断裂伸长率、拉伸弹性模量
图1 ATBC不同质量分数时PLA/PBAT薄膜力学性能

2.4 ATBC含量对PLA/PBAT薄膜的光学性能的影响

PLA/PBAT薄膜的光学性能随ATBC含量的变化如图2所示。由图2可知,随着ATBC质量分数从0%增加到0.9%,PLA/PBAT薄膜的光学性能一直在一定范围内发生波动,没有明显的递增或递减式变化。根据经验,薄膜光学性能的主要影响因素,除了形成薄膜的高分子树脂本身的性能外,还主要受到 SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、高岭土等无机添加粒子由于折射率与树脂的差异而产生的影响。ATBC作为无色无味的油状液体,添加的质量分数不超过1%,对整个薄膜光学性能的影响微乎其微,因此,添加ATBC后,薄膜依然保持较佳的光学性能,几乎没有变化。

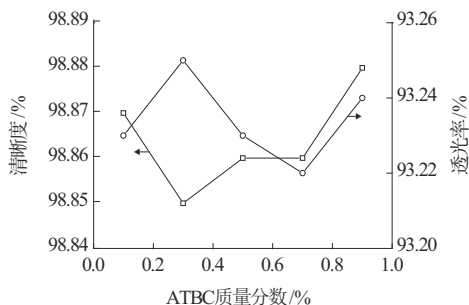


图2 ATBC不同质量分数时PLA/PBAT薄膜光学性能

2.5 ATBC含量对PLA/PBAT薄膜的热稳定性能的影响

PLA/PBAT薄膜在不同温度与时间的条件下收

缩率随ATBC质量分数变化如图3所示。由图3可知,将薄膜放置在80℃的烘箱中3 min,不同ATBC质量分数时PLA/PBAT薄膜的收缩率在0.25%~0.28%之间变化,该波动在人工测量的误差范围内,说明薄膜在较低温度下放置较短时间,热稳定性几乎不受到ATBC含量的影响。薄膜在80℃烘箱中30 min后,则发现明显的变化趋势,随着ATBC质量分数的增加,PLA/PBAT薄膜的热收缩率先减小后增大,当ATBC质量分数为0.5%时收缩率最小,为2.16%,相比于纯PLA/PBAT薄膜热收缩率减小了9.24%。同样,薄膜分别在100℃烘箱中放置3 min与30 min,呈现同样先减小后增大的变化趋势,均是当ATBC质量分数为0.5%时,薄膜的热稳定性最佳,且温度越高,时间越长,该变化趋势越明显。

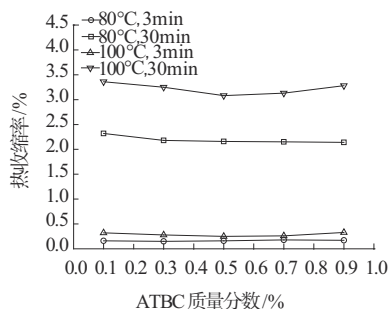


图3 PLA/PBAT薄膜在不同温度与时间的条件下收缩率随ATBC质量分数变化

2.6 ATBC含量对PLA/PBAT薄膜的热力学性能的影响

PLA/PBAT薄膜的热力学性能随ATBC质量分数变化见表4。由表4可知,混合的薄膜化转变温度、结晶温度及熔点均随ATBC质量分数发生略微变化,但是均在一定的范围内波动,未发现明显的变化规律,但是薄膜的结晶度随着ATBC质量分数的增加逐步增大,直至ATBC质量分数为0.5%时,达到最大值27.6%,比纯PLA/PBAT薄膜的结晶度高6.97%。同时混合薄膜的熔融焓也随ATBC质量

表4 ATBC质量分数对PLA/PBAT薄膜热力学性能的影响

ATBC质量分数/%	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	63.49	122.23	146.49	10.89	25.8
0.1	63.25	123.17	145.83	11.25	26.1
0.3	63.68	122.89	146.15	11.63	26.3
0.5	64.02	123.43	146.37	11.85	27.6
0.7	63.38	123.25	146.23	11.88	27.3
0.9	62.85	123.33	145.95	11.54	26.9

注: T_g :玻璃化转变温度; T_c :结晶温度; T_m :熔点; ΔH_m :熔融焓; X_c :结晶度。

分数的增加略微增大。说明 ATBC 促进了 PLA 与 PBAT 的相容性,共混薄膜经过双向拉伸后分子取向规整度变高,在同样的热处理条件下结晶度增大。

3 结论

PLA 中加入一定量的 PBAT 既不影响其成膜性,又可以保持较高的拉伸倍率、拉伸强度以及光学性能,且有效提高薄膜的韧性,保证了共混薄膜在工业应用中比较重要的使用性能。同时两者都是可降解材料,共混加工不会影响薄膜的可降解性能,因此,PLA/PBAT 共混薄膜是具有环保性与实用性的可降解薄膜材料。

ATBC 作为相容剂加入到 PLA 与 PBAT 的共混薄膜中,对体系的结晶度,力学强度,热稳定性等性能都起到改善作用,ATBC 增大了 PLA 与 PBAT 的相容性,提高了混合薄膜的均一性与规整度。

参考文献

- [1] 崔卫鑫,王克俭. 塑料包装薄膜的力学性能检测方法 & 标准[J]. 塑料包装, 2020, 30(3):44-47, 3.
Cui Weixin, Wang Kejian. Testing methods and standards for mechanical properties of plastic packaging films[J]. Plastic Packaging, 2020, 30(3):44-47, 3.
- [2] 魏志华. BOPP 薄膜发展现状与未来趋势[J]. 中国石油和化工经济分析, 2015(1):56-59.
Wei Zhihua. The development status and future trend of BOPP film[J]. Economic Analysis of China's Petroleum and Chemical Industry, 2015(1):56-59.
- [3] 李扬. 双向拉伸聚酯薄膜生产工艺研究[D]. 北京:华北电力大学, 2015.
Li Yang. Study on process of biaxially oriented polyester film[D]. Bei Jing: North China Electric Power University, 2015.
- [4] Shady, Farah, Daniel, et al. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 367-392.
- [5] Meng X, Bocharova V, Tekinalp H, et al. Toughening of nanocellulose/PLA composites via bio-epoxy interaction: Mechanistic study[J]. Materials & Design, 2018, 139(FEB.):188-197.
- [6] Wpa B, Mz A, Npa B, et al. Toughening and thermal characteristics of plasticized polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films; Influence of compatibilization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183:346-357.
- [7] Nesaule A E, Didrihsone E, Merijs-Meri R, et al. On the development and characterization of rheological and mechanical properties of polylactide blends with polybutylene adipate terephthalate[J]. Key Engineering Materials, 2020, 850:118-123.
- [8] 杨柳,张雅琪,赵亚浩,等. 双增 PLA/PBAT/TiO₂ 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(2):67-51.
Yang Liu, Zhang Yaqi, Zhao Yahao, et al. Preparations and Properties of double-strength PLA/PBAT/TiO₂ composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(2):67-51.
- [9] 宗敬东. PBAT/PLA 共混体系增容改性研究[J]. 广东化工, 2020, 47(19):63-66.
Zong Jingdong. Study on compatibilization of PBAT/PLA blends[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(19):63-66.
- [10] 李国蕾. 增容剂种类对熔融共混法制备 PLA/PBAT 体系的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(1):35-38.
Li Yuanlei. Effect of compatibilizer type on PLA/PBAT system prepared by melt blending[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(1):35-38.
- [11] Ludwiczak J, Frckowiak S, Leluk K. Study of thermal, mechanical and barrier properties of biodegradable PLA/PBAT films with highly oriented MMT[J]. Materials, 2021, 14(23). DOI: 10.3390/ma14237189.
- [12] 付倩,郑雨欣,张雪蕊,等. 成核剂和扩链剂对 PLA/PBAT 共混体系性能影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(12):42-46.
Fu Qian, Zheng Yuxin, Zhang Xuerui, et al. Effects of nucleating agent and chain extender on properties of PLA/PBAT blends[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(12):42-46.
- [13] 赵海鹏,胡顺朋,夏学莲,等. 扩链剂增容 PBAT/PLA 共混体系结构及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10):131-137.
Zhao Haipeng, Hu Shunpeng, Xia Xuelian, et al. Structures and properties of PBAT/PLA composites with chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):131-137.
- [14] Shen S, Duhme M, Kopitzky R. Uncompatibilized PBAT/PLA blends: Manufacturability, miscibility and properties[J]. Materials, 2020, 13(21). DOI:10.3390/ma13214897.
- [15] 秦学飞,朱麒麟,程树军,等. ADR 对 PLA/PBAT 共混物流变性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(6):100-102, 113.
Qin Xuefei, Zhu Qifei, Cheng Shujun, et al. Effect of ADR on rheological properties of PLA/PBAT blends[J]. Plastics, 2016, 45(6): 100-102, 113.
- [16] Kilic N T, Can B N, Kodal M, et al. Compatibilization of PLA/PBAT blends by using epoxy-POSS[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136. DOI:10.1002/app.47217.