

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.009

吹膜级 PBS/PLA 复合材料的制备与性能研究

赵芸芳^{1,2}

(1. 中北大学化工与环境学院,太原 030051; 2. 晋中学院化工与环境学院,山西晋中 030619)

摘要:利用熔融共混法制备了综合性能优良的吹膜级聚丁二酸丁二酯/聚乳酸(PBS/PLA)复合材料,并通过万能试验机、差示扫描量热分析仪、热重分析仪、透气透湿分析仪分别测试了PBS/PLA复合材料及其薄膜的力学性能、热性能、阻隔性能。结果表明,制备的PBS/PLA复合材料较纯PBS树脂具有更好的刚性,且所吹塑的薄膜与包装用低密度聚乙烯膜各项性能相当。

关键词:聚丁二酸丁二酯;聚乳酸;吹塑;薄膜

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0041-04

Preparation and Properties of PBS/PLA Blown Composites

Zhao Yunfang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

Abstract: Poly(butylene succinate)/poly(lactic acid)(PBS/PLA) blown composites with excellent properties were prepared by melt-blending. The mechanical properties, thermal properties and gas permeability and moisture permeability of PBS/PLA composites and those films were investigated by universal testing machine, DSC, TG, gas permeability tester and moisture transmission tester, respectively. The results show that PBS/PLA composites have better rigidity than pure PBS resin; meanwhile, the properties of films can be equated with the low density polyethylene film used as package.

Keywords: poly(butylene succinate); poly(lactic acid); blown; film

脂肪族聚酯如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚甲基丙撑碳酸酯等^[1-3]由于具有良好的生物降解性能和经济效益,已逐渐成为国内外研究的热点,其中PBS和PLA更是研究和应用的重点。PBS树脂具有良好的力学性能、加工性能、出色的耐热性能^[4-5],适合吹塑薄膜与中空容器、挤出加工片材、纺丝、注塑等多种加工工艺,可用来制备完全生物降解高分子制品^[6-7]。但在直接使用通用级PBS树脂来制备成品时,则发现树脂在刚性和熔体强度方面都不理想^[8],且目前PBS树脂价格较高,故需对其进行改性研究,加快其广泛应用的节奏^[9]。PLA除了具有优良生物相容性和可生物降解性外,还具有良好的刚性、加工性能和力学性能,而且价格相对比较便宜^[10-13]。将PBS和PLA共混后,可以彼此弥补各自的缺点^[14-15]。该复合材料适宜吹膜,用于一次性的购物袋、垃圾袋、地膜等膜类领域。

笔者利用熔融共混法制备了综合性能优良的PBS/PLA复合材料,并对其进行了力学性能、热性

能和成膜后的综合性能评价。

1 实验部分

1.1 原材料

PBS:重均分子量约为18万,浙江鑫富药业有限公司;

PLA:4032D,重均分子量约为23万,美国Nature Works公司。

1.2 主要设备、仪器

同向双螺杆挤出机:TSE-40B型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

高速混合机:SHP25型,张家港市轻工机械厂有限公司;

注塑机:HTF86X1型,宁波海天集团有限公司;

电子万能试验机:CMT6104型,深圳市新三思材料检测有限公司;

薄膜吹塑机:MB-900T型,广东金明精机股份

联系人:赵芸芳,高级工程师,主要从事功能高分子材料的开发与应用研究

收稿日期:2015-10-12

有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 分析仪: 200F3 型, 德国 Netzsch 公司;

热重 (TG) 分析仪: 209F3 型, 德国 Netzsch 公司;

电子万能实验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

透气率分析仪: VAC-V1 型, 济南兰光公司;

透湿性分析仪: TSY-Y1H 型, 济南兰光公司。

1.3 试样制备

实验前, 将 PBS 和 PLA 于 80℃ 下真空干燥 4 h。将不同质量比的 PBS 与 PLA 混合物先经高速混合机混合均匀, 再由同向双螺杆挤出机挤出造粒, 从而得到 PBS/PLA 复合材料。为了便于比较, 纯 PBS 也在相同条件下进行了挤出造粒。通过注塑机加工得到所需各种标准试样。

薄膜采用吹塑机组来制备, 之后裁剪出所需样条进行性能检测。

1.4 性能测试

DSC 分析: N_2 气氛, 扫描温度范围为 -20~180℃, 升温速率为 10℃/min。采用二次升温程序, 第一次升温至 180℃, 恒温 5 min; 再以 10℃/min 的降温速率降温到 -20℃, 之后重新升温扫描而得到一系列的 DSC 曲线。

TG 分析: N_2 气氛, 加热温度范围为 30~700℃, 升温速率为 20℃/min。

复合材料试样的力学性能分析: 拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试。

复合材料薄膜试样的力学性能分析: 拉伸强度按 GB/T 13022-2006 测试, 拉伸速率为 500 mm/min; 撕裂强度按 GB/T 16578.2-2009 测试, 试验前样条在 25℃、相对湿度 55% 下放置 24 h。

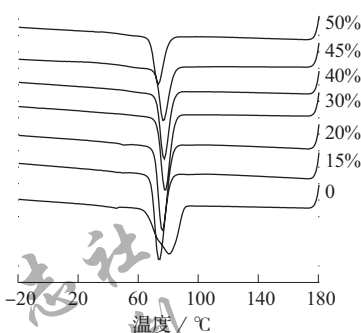
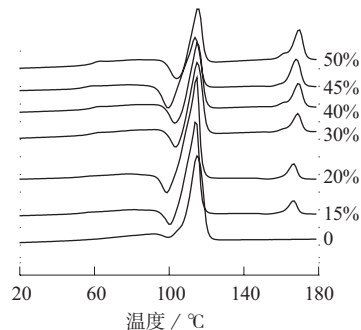
透氧气率按 GB/T 1038-2000 测试, 室温、36% 湿度条件下进行, 试样直径为 97 mm。

透湿性按 GB/T 1037-1988 测试, 在 38℃, 95% 湿度条件下进行, 测试面积 33 cm²。

2 结果讨论

2.1 复合材料的热性能分析

对不同 PLA 含量的 PBS 复合材料进行 DSC 分析, 具体分析结果见图 1。从图 1 可发现, 加入 PLA 的 PBS 复合材料均出现了二者的熔融峰及冷结晶峰。且 PBS 的熔融峰位置无明显改变, 而冷结晶峰位置则明显向低温靠近。



a—升温过程; b—降温过程

图1 不同 PLA 含量 PBS/PLA 复合材料 DSC 分析曲线

表1 PBS/PLA 复合材料 DSC 分析测试结果¹⁾

PLA 含量 / %	$T_m / ^\circ C$	$T_c / ^\circ C$	$\Delta H_f / (J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_c / (J \cdot g^{-1})$	$\Delta T / ^\circ C$
0	115.1	80.6	56.91	68.29	34.5
15	114.3	76.1	56.19	58.06	38.2
20	114.6	74.0	64.36	62.13	40.6
30	115.1	77.3	46.01	52.08	37.8
40	115.1	78.0	40.47	44.78	37.1
45	115.3	76.8	34.11	34.77	40.4
50	113.8	73.4	27.23	37.78	38.5

注: 1) T_m 为熔融温度; T_c 为结晶温度; ΔT 为过冷度 ($\Delta T = T_m - T_c$); ΔH_f 为熔融焓; ΔH_c 为结晶焓。

从表 1 可看出, 相比纯 PBS 基体材料, PLA 的加入可明显降低 PBS 的结晶温度并提高结晶过程中的过冷度 ΔT , 并且 ΔT 随着 PLA 含量的增加而提高, 说明 PLA 的加入阻碍了 PBS 的结晶过程, 降低了其结晶程度。这一点也可与 T. Yokohara 等^[16]的研究结果相佐证。

表 2 是不同比例的 PBS/PLA 复合材料进行 TG 分析所得到的数据, $T_{-5\%}$ 和 T_{max} 分别是 PBS/PLA 复合材料总体热失重 5% 和最大热失重率时的温度值。从表 2 可看出, PLA 的加入降低了 PBS 的

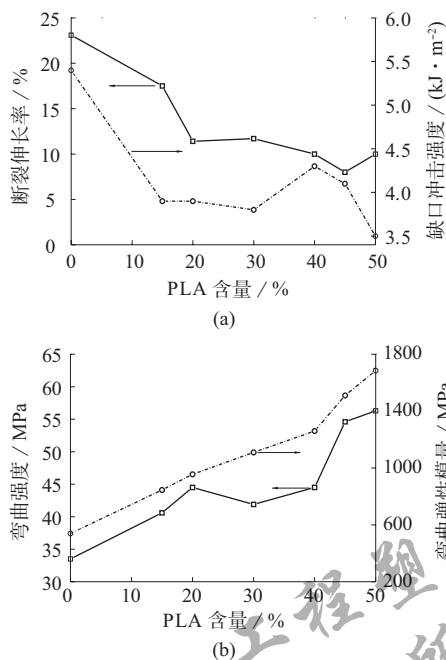
表2 PBS/PLA 复合材料的 TG 分析测试结果

项目	PLA 含量 / %					
	0	15	30	40	45	50
$T_{-5\%} / ^\circ C$	348.4	325.0	323.3	321.0	325	322.6
$T_{max} / ^\circ C$	409.5	400.3	390.0	345.4	351.0	351.4

热稳定性,并随着 PLA 含量的增加降低越明显,但均高于 300℃,对 PBS/PLA 复合材料的加工和应用均不造成严重影响。

2.2 复合材料的力学性能分析

对所制备的不同比例 PBS/PLA 复合材料进行拉伸、弯曲、冲击测试,结果如图 2 所示。



a—断裂伸长率与悬臂梁缺口冲击强度; b—弯曲性能

图 2 PLA 含量对 PBS/PLA 复合材料力学性能的影响

从图 2 可知, PBS 基体中加入 PLA 后,降低了断裂伸长率和悬臂梁缺口冲击强度,但提高了弯曲强度和弯曲弹性模量,并且随着 PLA 含量的增加,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量逐步增加,而断裂伸长率、冲击强度降低。结合热性能分析结果,在 PLA 含量为 40% 时,复合材料在刚性和韧性方面达到了较优配比组合。这是由于在此含量下,复合材料中 PBS 基体的过冷度 ΔT 较纯 PBS 材料变化最小,晶体结构相对其它质量配比较为完善,从而具有较好的力学性能。

2.3 薄膜性能分析

(1) 力学性能。

采用吹膜机将所制备的 PBS/PLA 复合材料进行吹膜,其各项力学性能指标见表 3。从表 3 可看出,复合薄膜的横向、纵向拉伸强度随着 PLA 含量的增加先降低再升高,横/纵向断裂伸长率及撕裂强度都是明显降低,将三个性能指标与性价比综合考虑,则发现在 PLA 含量为 40% 时,复合膜的各项性能

达到较优,而常用包装的低密度聚乙烯膜其拉伸强度为 7~25 MPa,断裂伸长率为 200%~600%^[17],以上配比组成复合膜也可达到相应的性能使用要求。

表 3 PLA 含量对 PBS/PLA 薄膜力学性能的影响

PLA 含量 / %	厚度 / mm	拉伸强度 / MPa (横向 / 纵向)	断裂伸长率 / % (横向 / 纵向)	撕裂强度 / (kN·m⁻¹) (横向 / 纵向)
0	0.022	46 / 47	677 / 356	40 / 678
20	0.025	21.5 / 22.1	608.6 / 138.9	13.1 / 87
30	0.023	12.5 / 19.7	414.1 / 184.5	20.7 / 107
40	0.025	16 / 19	390 / 200	10 / 109
45	0.025	22 / 30	292 / 187	8.4 / 38.4

(2) 透气透湿性能。

作为包装材料,既要具有良好的刚性、韧性等指标,还需在一些性能方面有一定的可调性,例如阻隔性。图 3 和图 4 为所制备的薄膜材料进行的氧气和水蒸气透过率的测试结果。

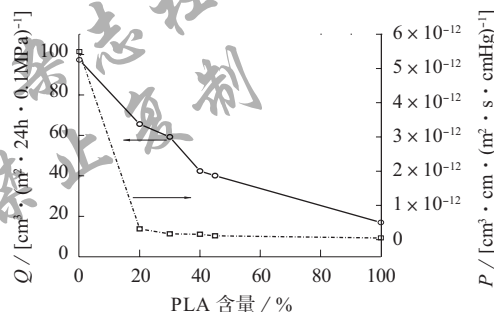


图 3 PLA 含量对薄膜氧气透过率 (Q) 和渗透系数 (P) 的影响

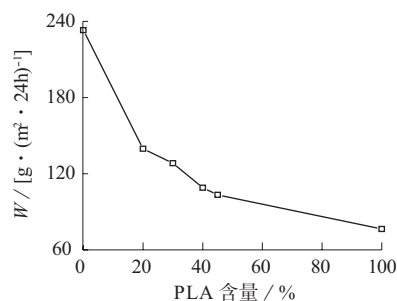


图 4 PLA 含量对薄膜水蒸气透过率 (W) 的影响

从图 3 和图 4 可知, PLA 树脂的氧气透过率 Q 和水蒸气透过率 W 都要明显低于 PBS 树脂,因此随着 PLA 含量的增加, PBS/PLA 薄膜的透气透湿性能均降低,阻隔性提高。同时将其与包装用低密度聚乙烯相比 [其氧气透过率为 10 900 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa), 水蒸气透过率值为 19 g/(m²·24 h)^[17]], PBS/PLA 薄膜的阻气性能和透湿性能均高于包装用低密度聚乙烯,这是因为 PBS、PLA 均为极性分子,聚乙烯为非极性分子,当其它条件一定时,极性大分子因分子间结合紧密而使气体在其内

部的扩散困难,分子极性越大,其树脂的透气率越低,阻气性能越好。同时,根据相似相溶原理,水蒸气在极性分子树脂中的溶入和扩散速度均大于非极性分子树脂,其透湿率也就越大。

3 结论

(1) 通过熔融共混制备了 PBS/PLA 复合材料,发现 PLA 的加入延缓了 PBS 的结晶过程,使其结晶度降低。

(2) PLA 的加入,降低了 PBS/PLA 复合材料的断裂伸长率、冲击强度,但提高了弯曲性能,从而使得复合材料较 PBS 树脂有更好的刚性,易于成膜。

(3) PBS/PLA 薄膜材料,在 PLA 含量为 40% 时,其力学性能、阻隔氧气和水蒸气性能均达到最优化,且与包装用低密度聚乙烯膜相比,具有较高的阻隔氧气性。

参考文献

- [1] Jun W P, Seung S I. Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate)[J]. Appl Polym Sci, 2002, 86(3): 647-655.
- [2] Young J K, Park O O. Miscibility and biodegradability of poly(butylene succinate) / poly(butylene terephthalate) blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 1999, 7(1): 53-66.
- [3] Zhou Mi, Yan Jiajie, Li Yuhua, et al. Interfacial strength and mechanical properties of biocomposites based on ramie fibers and poly(butylene succinate)[J]. RSC Adv, 2013, 48(3): 26418-26426.
- [4] Tsutomu O, Lee S H. Crystallization behavior of poly(butylene succinate) / corn starch biodegradable composite[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(3): 1107-1114.
- [5] 高明,王秀芬,郭锐,等. PBS 基生物降解材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2004(5): 51-55.
Gao Ming, Wang Xiufen, Guo Rui, et al. Progress of study on PBS-based biodegradable materials[J]. Polymer Bulletin, 2004(5): 51-55.
- [6] Zhao B Q, Takayuki Ikehara, Toshio Nishi. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends[J]. Polymer, 2003, 44(24): 7519-7527.
- [7] 赵剑豪,王晓青,曾军,等. 聚丁二酸丁二醇酯及聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯在微生物作用下的降解行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 137-140.
Zhao Jianhao, Wang Xiaoqin, Zeng Jun, et al. Studies on biodegradation behavior of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by micro-organisms[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2006, 22(2): 137-140.
- [8] Rungsima H, Nattakarn H. Mechanical and thermal properties of PLA / PBS cocontinuous blends adding nucleating agent[J]. Energy Procedia, 2013, 34: 871-879.
- [9] 杨力,卢翔,何光建,等. 拉伸力场主导作用下硫酸钙晶须 (CSW) / PBS 复合材料的制备与性能研究[J]. 高分子通报, 2014(2): 111-116.
Yang Li, Lu Xiang, He Guangjian, et al. Effect of calcium sulfate whisker on the properties of polybutylene puccinate blended by vane extruder[J]. Polymer Bulletin, 2014(2): 111-116.
- [10] Tadashi Y, Masayuki Y. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. Eur Polym J, 2008, 44(3): 677-685.
- [11] 王溢,吴宏,郭少云. 聚丁二酸丁二醇酯 / 聚乳酸交替多层复合材料的力学性能和降解行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8): 71-80.
Wang Yi, Wu Hong, Guo Shaoyun. Mechanical properties and degradation behaviors of poly(butylene succinate) / poly (lactic acid) alternating multilayered materials[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2014, 30(8): 71-80.
- [12] 闫冬雪,耿觅之,王柯,等. 可降解型聚丁二酸丁二醇酯 / 聚乳酸原位成纤增强复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 95-99.
Yan Dongxue, Ji Mizhi, Wang Ke, et al. In-Situ microfibrillation and mechanical reinforcement of degradable poly(butylene succinate) / poly(lactic acid) blend[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2014, 30(2): 95-99.
- [13] Panyad B, Hongriphan N. Modification of mechanical properties of polybutylene succinate using in-situ compatibilization blend with poly(lactic acid)[C]. Proceeding of ANTEC 2012, Orlando, Florida, USA, 2012: 2-4.
- [14] Park J, Soon I S. Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and Poly(butylene succinate)[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 647-655.
- [15] Bhatia A, Gupta R K, Bhattacharya S N, et al. Compatibility of biodegradable poly(lactic acid)(PLA) and poly(butylene succinate) (PBS) blends for packaging application[J]. Korea-Aust Rheol J, 2007, 19 (3): 125-131.
- [16] Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. Eur Polym J, 2008, 44: 677-685.
- [17] 韩永生. 塑料复合薄膜及其应用[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2008: 147-148.
Han Yongsheng. Plastic composite film and its application[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2008: 147-148.