

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.001

植物油基增塑剂增韧聚 L-乳酸及其 γ -辐照效应

牛明军¹, 鹿孟张¹, 禹欣涛², 田青亮³, 段瑞侠¹, 刘文涛¹, 楚军政⁴, 陈金周¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省产品质量监督检验院, 郑州 450047;

3. 河南省同位素研究所, 郑州 450052; 4. 河南正通食品科技有限公司, 郑州 450100)

摘要:以聚 L-乳酸 (PLLA) 为基材, 选用食品卫生级的环氧大豆油 (ESO)、环氧大豆油丙烯酸酯 (AESO)、乙酰化单双甘油脂肪酸酯 (ACETEM) 为增塑剂, 以三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) 为敏化剂, 采用双螺杆熔混挤出和吹膜技术制备了全生物基增韧 PLLA, 并对所制备的材料进行了较低剂量的 γ -辐照。结果表明, 在增塑剂质量分数 0~12.5% 范围内, 随着增塑剂含量增加, 增韧 PLLA 材料的断裂伸长率先升高后降低, 拉伸强度则不断降低。经 γ -辐照后, 材料的强度和韧性明显改善。观察材料断面形态发现, 经 γ -辐照的材料内部相分离现象减弱, 组分之间相容性得到明显改善。辐照剂量低于 10 kGy 的 γ -辐照增韧 PLLA 薄膜的二氧化碳、氧气和水蒸气的透过率, 均随吸收剂量增加而增大, 而辐照剂量大于 10 kGy 之后, 则随之分别减小。

关键词:聚 L-乳酸; 植物油基增塑剂; γ -辐照; 改性

中图分类号: TQ322.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0001-08

Poly-L-lactic Acid Toughened by Plant Oil-based Plasticizers and Its γ -Radiation

Niu Mingjun¹, Lu Mengzhang¹, Yu Xintao², Tian Qingliang³, Duan Ruixia¹, Liu Wentao¹, Chu Zhengjun⁴, Chen Jinzhou¹

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou 450047, China;

3. Isotope Institute of Henan Province, Zhengzhou 450052, China; 4. Henan Zhengtong Food Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450100, China)

Abstract: Using poly-L-lactic acid (PLLA) as the base material, selecting food sanitary grade epoxy soybean oil (ESO), epoxy soybean oil acrylate (AESO) and acetylated mono-and diglyceride fatty acid esters (ACETEM) as toughening agents, fully bio-based toughened PLLA was prepared by mixing extrusion and blown film technology, and the prepared material was irradiated with a lower dose of γ -irradiation. The results show that within the content range of 0~12.5wt% of the toughening agent, with the increase of the content of the toughening agent, the elongation at break of the ductile PLLA material first increases and then decreases, and the tensile strength decreases continuously. After γ -irradiation, the strength and toughness of the material are significantly improved. Sectional observation shows that the internal phase separation of the material is weakened, and the compatibility between the components is significantly improved. The carbon dioxide, oxygen, and water vapor transmission rates of the γ -irradiated PLLA composite film with an absorbed dose of less than 10 kGy all increase with the increase of the absorbed dose, and when the absorbed dose is greater than 10 kGy, the transmission rates will increase respectively decrease.

Keywords: poly-L-lactic acid; plant oil-based plasticizer; γ -irradiation; modification

2020 年全球聚乳酸 (PLA) 年产量约为 40 万 t, 随着市场需求量进一步提升, PLA 仍处于供不应求的状态^[1]。PLA 是目前公认的最具有应用前景的生物塑料之一, 因其具有高强度高模量、原料可再

生、生物可降解、能带动农业发展和通过改性等方式控制其性能。

PLA 材料技术与应用正在得到迅速发展, 但由于其存在刚性与强度有余、韧性不足等问题, 导致其

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFD0400702)

通信作者: 陈金周, 博士, 教授, 主要研究方向为生物基塑料

收稿日期: 2021-08-26

引用格式: 牛明军, 鹿孟张, 禹欣涛, 等. 植物油基增塑剂增韧聚 L-乳酸及其 γ -辐照效应 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 1-8.

Niu Mingjun, Lu Mengzhang, Yu Xintao, et al. Poly-L-lactic acid toughened by plant oil-based plasticizers and its γ -radiation[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 1-8.

应用受到限制^[2-5],所以 PLA 的增韧研究与开发显得非常重要。

辐射灭菌是医药医用产品与食品的一种冷灭菌工艺,对它们实施灭菌时,通常将包装和内装物一起进行;而在辐射灭菌的同时,作为医用和包装材料的 PLA 也将因电离辐射效应发生不同程度的交联与裂解等,其性能也将发生不同程度的变化^[6-11]。因此,进行全生物基韧性 PLA 包装材料的制备工艺-结构-性能-应用关系的研究,探讨这类材料的电离辐射效应,不仅有助于功能性全生物基材料的技术发展,而且也能为此类材料的辐射加工和应用提供科学依据。

笔者以聚 L-乳酸 (PLLA) 为基材,选用食品卫生级的植物油基增塑剂环氧大豆油 (ESO)、环氧大豆油丙烯酸酯 (AESO)、乙酰化单双甘油脂肪酸酯 (ACETEM)^[12] 等,采用双螺杆熔混挤出和吹膜技术制备了全生物基增韧 PLLA,并对所制备的材料进行了较低剂量 (辐照灭菌级) 的 γ -辐照。考察了生物基增塑剂、 γ -辐照工艺条件等因素对增韧 PLLA 结构与性能的影响,以期为此类食品卫生级包装材料的工业化应用提供技术依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLLA : 2003D, 美国 Nature Works 公司;

ESO : 分析纯, 上海阿拉丁生化科技公司;

AESO : SF-61, 苏州市森菲达化工有限公司;

ACETEM : ACETEM-1290, 河南正通食品科技有限公司;

三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) : 分析纯, 上海阿拉丁生化科技公司。

1.2 主要仪器及设备

鼓风干燥箱: XB101-4 型, 上海树立仪器仪表有限公司;

转矩流变仪: LB-100 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

同向双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: JPH30 型, 上海欣楠宝业有限公司;

吹膜机: LJSCM25-PLC 型, 张家港市联江机械有限公司;

真空压膜机: Y002 型, 郑州工匠机械设备有限公司;

傅里叶变换红外 (FTIR) 分光光度计: Nicolet

Protege 460 型, 美国 Nicolet 公司;

万能拉伸试验机: UTM5 202 型, 深圳三思纵横科技有限公司;

摆锤冲击试验机: HE-XBL 型, 东莞市豪恩检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : SIGMA500 型, 德国 Carl Zeiss 公司。

1.3 试样制备

将 PLLA、增塑剂分别经干燥箱干燥后, 再按设计配比将 PLLA 分别与 ESO, AESO/ESO, ACETEM 用转矩流变仪制得母料; 将母料与 PLLA 按比例混合, 并用双螺杆挤出熔融共混, 挤出切粒并烘干后, 用注塑机注塑成型试样。为了方便对比, 将产物按照质量分数命名, 例如: PLLA/ESO 质量比是 90/10, 命名为 10E; PLLA/AESO/ESO 质量比是 90/5/5, 命名为 5A5E, PLLA/ACETM 质量比是 90/10, 命名为 10AC。

将需要 γ -辐照的样品 (制备时加入一定 TAIC 以提高辐照效率), 放置于 ^{60}Co 源室内进行辐照, 辐照剂量速率为 3.9 Gy/s, 吸收剂量范围为 10~50 kGy。将样品按照质量分数和 γ -辐照剂量标记。例如: PLLA/ESO/TAIC 质量比是 87/10/3, 辐照剂量是 10 kGy, 命名为 10K-10E3T, PLLA/AESO/ESO/TAIC 质量分数是 87/5/5/3, 辐照剂量是 50 kGy, 命名为 50K-5A5E3T。

1.4 结构与性能表征

力学性能测试: 拉伸性能用万能拉伸试验机参照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 10 mm/min; 缺口冲击强度用摆锤冲击试验机按照 GB/T 1040-2008 测试。

断面形态观察: 将样品的拉伸断面和液氮淬断面, 分别经表面喷金处理, 用 SEM 观察断面形貌。

流动性能测试: 将熔融指数仪在 190℃ 下恒温 3~5 min, 将烘干的材料缓慢加入料筒内, 压实并恒温 3 min, 并设置剪切时间为 6 s、剪切次数为 10 次, 然后将 2.16 kg 重的砝码加装在仪器上。将每次得到的样品称重取平均值, 计算熔体流动速率 (MFR)。

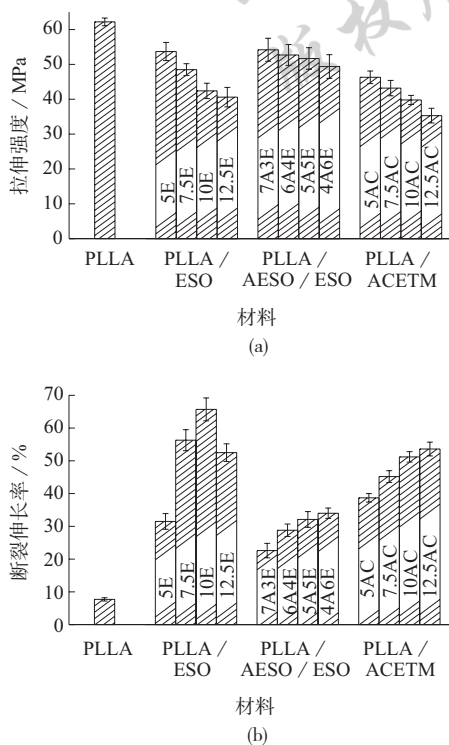
凝胶含量测定: 将测试样品用 120 目铜网紧密包裹, 放置于索氏提取器中, 以三氯甲烷作为溶剂, 在 65℃ 下恒温回流 24 h, 所得物质用过量丙酮洗涤后, 80℃ 下真空烘干至恒重, 剩余物质即为凝胶部分, 计算凝胶含量。

2 结果与讨论

2.1 植物油基增塑剂对 PLLA 性能的影响

(1) 力学性能。

图1是不同植物油基增塑剂增韧 PLLA 的力学性能。从图1可看出,虽然 PLLA 的拉伸强度高 62 MPa,但断裂伸长率仅为 7%,呈现明显的脆性断裂;加入植物油基增塑剂之后,虽然其拉伸强度都有不同程度下降,但断裂伸长率有了显著提升,表明所选择的三种增塑剂对 PLLA 具有良好的增韧作用。随着增塑剂含量增加, PLLA 的拉伸强度均有所降低,而断裂伸长率则明显增加。如随着 ESO 质量分数从 5% 增加到 12.5%,增塑材料的拉伸强度逐步降低,从 53.7 MPa 下降到 40.6 MPa;断裂伸长率则是先上升后下降,但都远大于 PLLA 的断裂伸长率,当 ESO 的质量分数为 10% 时,断裂伸长率达到峰值 65.7%。AESO 与 ESO 混合后两者总量占 10%,随着 AESO 含量从 7% 降至 4%,拉伸强度从 54.2 MPa 下降到 49.4 MPa,而断裂伸长率从 22.6% 逐步上升到 34%,虽有一定的增塑作用,但是不如只加入 ESO 的增韧效果好。ACETEM 使得增塑材料的拉伸强度下降明显,但其断裂伸长率则保持持续增长的趋势,这可能是由于 ACETEM



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图1 植物油基增塑剂增韧 PLLA 的力学性能

与 AESO 和 ESO 的化学结构明显不同,导致其对 PLLA 的增塑增韧结果不完全相同。

综合来看,各植物油基增塑剂对 PLLA 都起到了增塑作用,这可以归因于植物油基增塑剂与 PLLA 有一定的相容性,其增加了 PLLA 分子链之间的距离,减小了 PLLA 分子链间的作用力,能够降低 PLLA 的结晶能力,使得拉伸强度有不同程度下降,但能够提升 PLLA 的延展性。由于 ESO 的相对分子量较小,能够更加均匀地分布在 PLLA 中,起到良好的增塑作用,因此只加入 ESO 后增塑材料断裂伸长率可达纯 PLLA 的 8.5 倍;AESO 和 ESO 混合后增塑效果相对变差,这可能是 AESO 分子链上含有丙烯酸酯基导致与 PLLA 相容性较差,但引入这种植物油基增塑剂是为了在后续工作中,能够通过 γ -辐射交联到 PLLA 分子链上起到增韧效果;ACETEM 的增塑机理与 ESO 是相似的,但值得注意的是拉伸强度下降幅度较大,这是因为 ACETEM 作为一种甘油脂肪酸酯,其分子量相对较高,分子链柔顺性较差,一定程度上阻碍其分散性,致使拉伸强度下降幅度较大。

(2) MFR。

MFR 可以表征热塑性塑料在熔融状态下的黏流特性,对保证热塑性塑料及其制品的质量和生产工艺的调整,都有重要的指导意义。图2是不同植物油基增塑剂增韧 PLLA 材料的 MFR。从图中可看出,随着增塑剂的加入, PLLA 材料的 MFR 都有不同程度上升。这表明增塑剂的加入使 PLLA 分子链运动能力增强,宏观表现为流动性提升。其中, PLLA 的 MFR 仅为 16.4 g/10 min,而 ESO 质量分数从 5% 增加 12.5%,其 MFR 从 26.3 g/10 min 增加至 42.4 g/10 min。在相同增塑剂含量下, ACETEM 增塑体系的 MFR 相对较高。MFR 在一定范围内升高,有利于 PLLA 材料的注塑和吹膜等

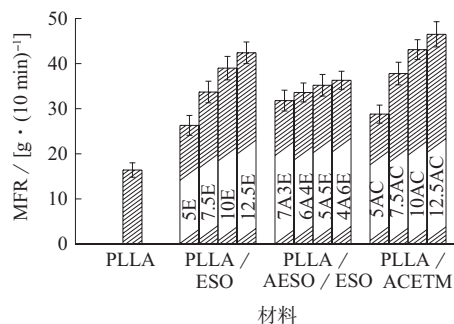
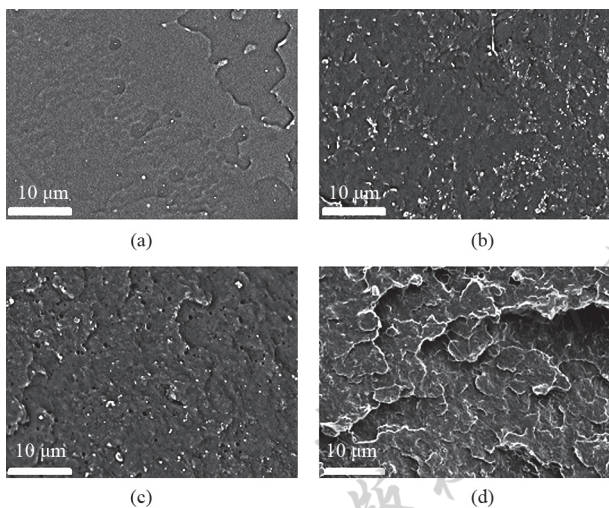


图2 增韧 PLLA 材料的 MFR

加工,但也会对其挤出效率造成不良影响。因此,可以根据生产方式不同,选取不同种类和比例的植物油基增塑剂。

(3) 断面形貌。

图3为增韧 PLLA 材料液氮淬断后的断面 SEM 照片。从图 3a 可看出,纯 PLLA 样条淬断后的平面非常光滑,几乎没有孔洞和粗糙的断裂边缘,这说明 PLLA 发生了脆性断裂。观察图 3b 发现, PLLA 中加入质量分数 7.5% 的 ESO 时,断面由原来的平整光滑变成较为粗糙,并且断面出现了空洞和凸点结构,表明其断裂为韧性断裂。这是因为 ESO 的加入与 PLLA 相互浸润,加强了界面的粘结。



a—PLLA; b—7.5E; c—5A5E; d—7.5AC

图3 增韧 PLLA 材料淬断面 SEM 形貌照片

在图 3c 中出现与图 3b 类似的断面结构,但是其表面更加粗糙,这对其保持较高的拉伸强度有积极作用,孔洞和凸点的尺寸更大,说明相分离有明显加强趋势,阻碍了断裂伸长率的进一步提升。图 3d 显示的断面仍然较为粗糙,但是孔洞呈变少趋势,这说明 ACETEM 与 PLLA 有一定相容性,同时也出现了细丝状结构,对 PLLA 的韧性尤其是断裂伸长率提供了保障。

2.2 辐照对增韧 PLLA 材料结构与性能的影响

(1) 凝胶含量。

凝胶含量是能够最直观反映聚合物交联程度的物理量。图 4 是不同多官能团单体 TAIC 含量和辐照剂量对 PLLA 凝胶含量的影响。从图 4 可以看出,纯 PLLA 的凝胶含量几乎为 0,说明 PLLA 在 γ -辐照过程中几乎没有形成凝胶,而是以辐射裂解为主。当 TAIC 含量固定时,在辐照剂量小于

50 kGy 时,凝胶含量随辐照剂量的增加而增长。观察 TAIC 含量对 PLLA 凝胶含量的影响发现,相同辐照剂量下, PLLA 凝胶含量随着 TAIC 含量的增加,呈现先升高后降低的趋势。当 TAIC 质量分数为 5% 时, PLLA 达到最高凝胶含量 82.6%。这表明多官能团单体 TAIC 起到了辐射交联剂的作用,且其含量对 PLLA 的 γ -辐照交联有重要影响,这与 Kodai^[13] 等的研究结果相符。

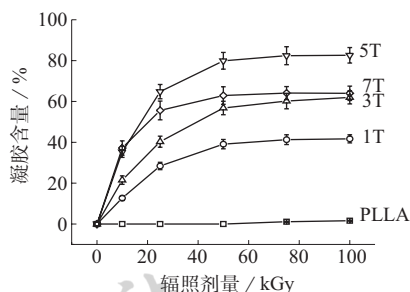


图4 不同 TAIC 含量和辐照剂量时 PLLA 材料凝胶含量

图 5 是不同 ESO 含量增韧 PLLA 材料的凝胶含量随 TAIC 含量和辐照剂量的变化曲线。从图 5 可以看出,未添加 TAIC 的 ESO 增塑材料的凝胶含量先上升后下降,但总体变化幅度很小,最高值在图 5d 中为 6.4%。这表明 ESO 的加入能够在辐照条件下产生交联,可能是环氧基团在经 γ -射线辐射开环,接枝到附近 PLLA 或 ESO 分子链上,形成了简单的接枝或交联,但含量并不高。

随着 TAIC 的加入整个体系中的凝胶含量有了明显提升,当 TAIC 质量分数为 1% 时,凝胶含量稳定在 20% 左右,但是随辐照剂量增加呈现出先上升后下降的趋势。这是因为, TAIC 分子上的不饱和双键,在高能 γ -射线作用下,与聚合物中自由基发生接枝或交联反应,使增韧材料体系的凝胶含量增加。由此可以推断,三元复合体系在相界面处可能产生 PLLA-g-TAIC-g-ESO 接枝或更复杂的交联结构,而随着辐照剂量的增强,不饱和双键数量不断减少,高能 γ -射线作用在交联结构上造成分子链断裂,宏观上表现出凝胶含量下降。

当 TAIC 质量分数为 3% 和 5% 时,增韧材料的凝胶含量在辐照剂量低于 50 kGy 时增加非常明显,分别达到 40% 和 80% 左右,在高于 50 kGy 后缓慢增长并趋于平稳,但是 3% 的含量交联程度仍不高,这是因为其含量不足,不能在辐照过程中持续形成交联。当 TAIC 质量分数增加到 7% 时,增韧材料的凝胶含量在前 25 kGy 增长依然明显,但是随着辐

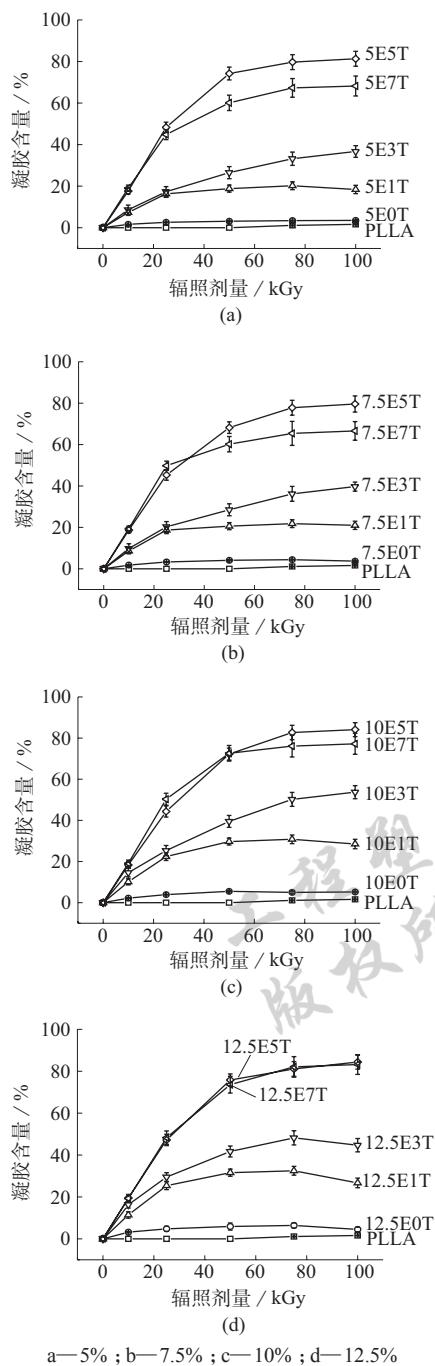


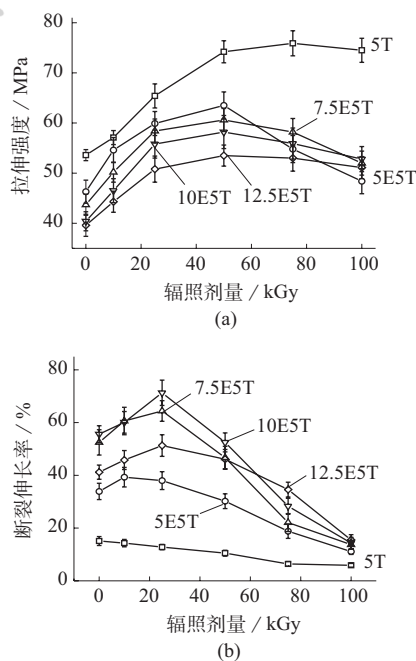
图5 不同ESO含量的增韧PLLA材料凝胶含量随TAIC含量和辐照剂量的变化曲线

照剂量的提升,凝胶含量增长缓慢且低于5%时的含量。只有TAIC质量分数5%时没有出现明显的下降趋势,这表明当TAIC含量过高时,对辐射剂量变化非常敏锐,在低辐射剂量时就能将C=C打开,并可能出现自聚合现象,最终导致交联效率降低,阻碍凝胶含量的进一步提升。综上所述,TAIC质量分数在5%时有利于增韧材料内部形成较高的交联网络,为增韧材料优异的力学性能提供基础。

(2) 力学性能。

γ -辐照对聚合物力学性能有明显的影响,可根据辐照后材料的力学性能优选合适的辐照剂量,并对复合材料的结构性能进行深入探究。

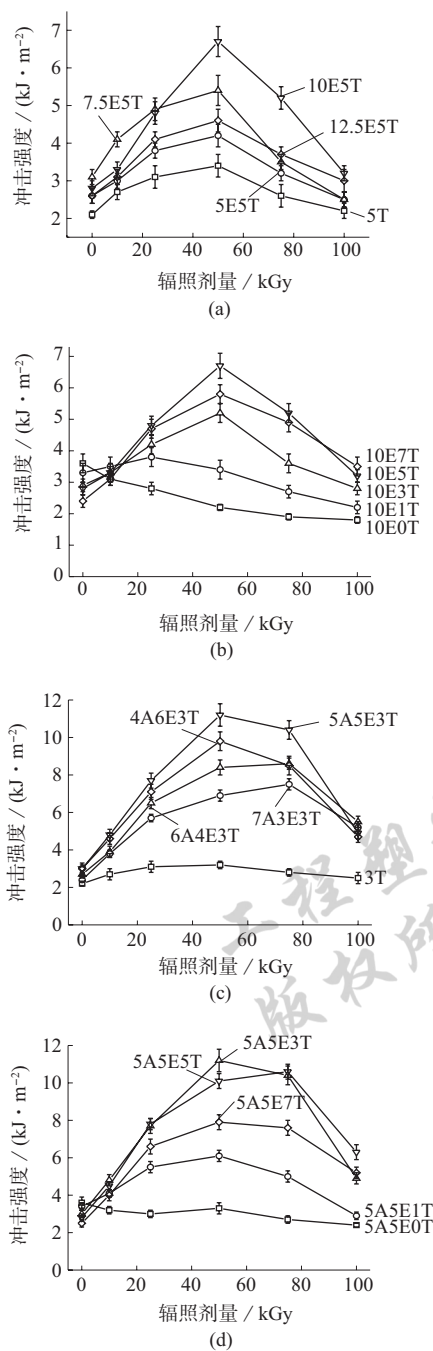
图6是不同ESO含量的增韧PLLA材料在不同吸收剂量下的拉伸性能曲线。从图6a可知,拉伸强度随辐照剂量的提升先增加后降低,ESO的含量越高整体拉伸强度越低,虽然低于纯PLLA辐照后的拉伸强度但都有明显的上升阶段,尤其5E5T在50 kGy时达到63.5 MPa,与辐照之前相比提升了17.2 MPa。断裂伸长率同样表现出先升高后降低的趋势,10E5T在25 kGy时到达71.3%,此时其拉伸强度为55.8 MPa,具有良好韧性的同时拉伸强度也较高。增韧材料拉伸强度的变化和纯PLLA变化类似,断裂伸长率则有明显的不同,在小于25 kGy的低辐射剂量范围内,PLLA与ESO之间通过TAIC产生接枝或交联,形成PLLA-g-TAIC-g-ESO结构,使复合材料的断裂伸长率得到提升,但随辐照剂量进一步提升,接枝或交联结构更加紧密,使各分子链间相互缠绕不易移动,导致断裂伸长率下降。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图6 增韧PLLA材料的拉伸性能随辐照剂量的变化曲线

图7是不同植物油基增塑剂和TAIC含量的增塑PLLA材料缺口冲击强度随辐照剂量的变化曲线。结合图7a和图7b可以看出,辐照材料的冲击强度先上升后下降,10E5T在50 kGy时达到最大值6.7 kJ/m²,是纯PLLA材料(2.3 kJ/m²)的2.9



a—TAIC 固定 5%,不同 ESO 含量;b—ESO 固定 10%,不同 TAIC 含量;

c—TAIC 固定 3%,不同 AESO/ESO 比例;

d—AESO/ESO 比例固定 5/5,不同 TAIC 含量

图 7 不同植物油基增塑剂和 TAIC 含量增韧 PLLA 材料的缺口冲击强度随辐照剂量的变化曲线

倍。这可能是因为 ESO 的加入比 PLLA/TAIC 能够形成更加紧密的交联网络结构,在样品受到冲击作用时能够吸收更多的能量。由图 7c 和图 7d 可知,辐照材料的冲击强度同样是先升高后降低,其中 5A5E3T 在 50 kGy 时达到最大值 11.2 kJ/m²,在 75 kGy 时仍保持较高的冲击强度。这说明 AESO

的加入能够使材料形成比 PLLA/ESO/TAIC 更加稳定的交联网络结构,从而更加耐 γ -射线照射,为提升 PLLA 材料的耐辐照性能提供了良好的方案。

(3) 断面形貌。

图 8 是 ESO 增韧 PLLA 材料在不同辐照剂量时的拉伸断面 SEM 照片。由图 8 可知,ESO 较均

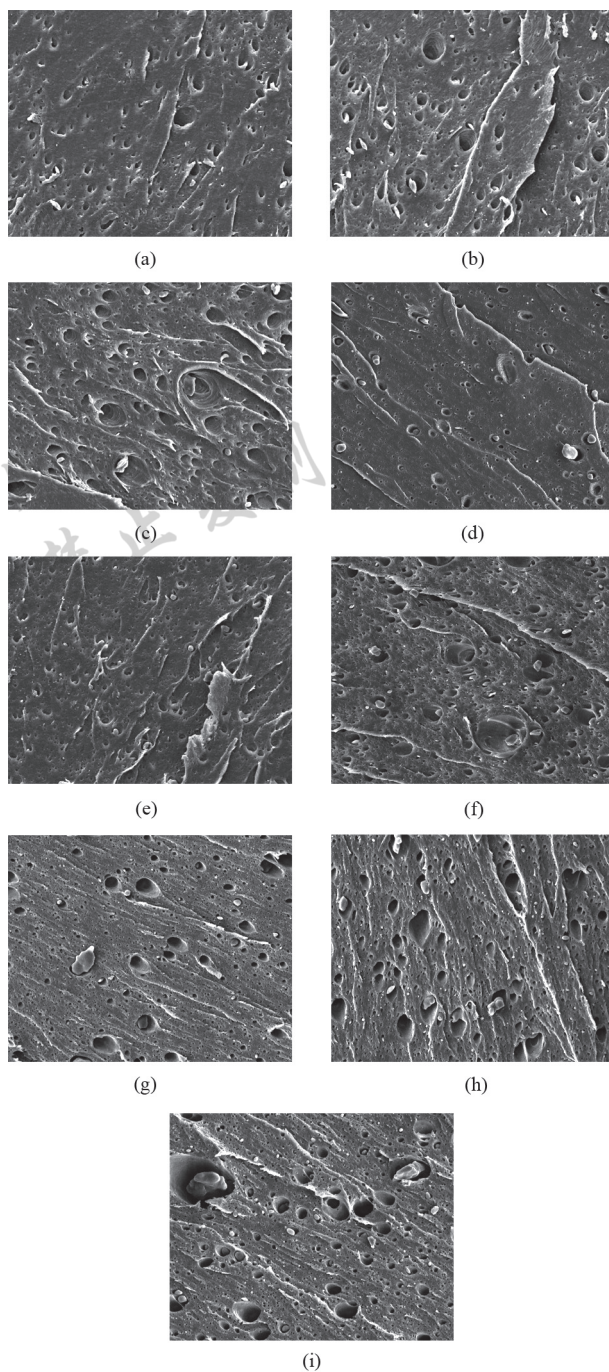


图 8 辐照增韧 PLLA 材料拉伸断面 SEM 照片

匀地分散在 PLLA 基体中,并且在 ESO 孔洞中出现明显的纤维状抽拔物。这是因为在 γ -射线作用下基体内部产生交联网络,在外力作用下载荷施加在材料上,内部的交联网络结构有破裂的趋势,此时作用在交联网络上的力传递到周围的 PLLA 基体和界面上,随着应力应变的提升,纤维状抽拔物变细最终发生断裂,致使交联网络被破坏,就会产生能量耗散,同时引起周围基质的变形,所以便会出现纤维状抽拔物四周的孔洞现象。这种结构为辐照后样品拥有较高的拉伸强度和断裂伸长率提供了保障,它与未辐照增韧 PLLA 有本质区别,未辐照增韧 PLLA 的断面图中出现的孔洞并没有纤维状抽拔物,只是基体和增塑剂之间的相分离导致的,而辐照材料产生了交联网络结构,能够更好地提升拉伸性能。

对比图 8a、图 8b、图 8c,相同辐照剂量不同 ESO 含量发现,ESO 含量越高断面上的孔洞越密集,能够明显看到相分离现象,但是在 ESO 质量分数为 10% 时,孔洞中的纤维状抽拔物更加密集,这说明在此比例下样品拥有更好的拉伸性能。ESO 质量分数为 5% 时抽拔物密度较低,虽然起到一定增韧作用,但拉伸强度和断裂伸长率要低于 10% 时。当 ESO 质量分数为 12.5% 时,出现更大的孔洞和更粗的纤维状抽拔物,说明出现团聚现象,导致样品的拉伸性能下降。对比图 8a、图 8d、图 8g 相同 ESO 含量不同辐照剂量发现,纤维状抽拔物随着辐照剂量的增加逐渐密集和增粗,这说明一定范围内加强辐照能够更好地形成交联网络。但是辐照剂量达到 100 kGy 时,断面的孔洞和纤维状抽拔物变得不均匀,这也是高辐照剂量下拉伸强度和断裂伸长率下降的原因之一。

(4) 薄膜材料的透气性能。

图 9 是不同辐照剂量 PLLA 基薄膜的 O_2 、 CO_2 和水蒸气的透过率,用食品包装常用的低密度聚乙烯(PE-LD)作对比参照。从图中可看出,纯 PLLA 和改性后的 PLLA 对 O_2 、 CO_2 和水蒸气的透过率都高于 PE-LD,并且样品的 O_2 与 CO_2 透过率差值较大,这是气体扩散系数和气体分子在聚合物基体中的溶解度(相溶性)相互作用的结果,复合薄膜气体动力学与气体直径相关(O_2 直径是 0.346 nm, CO_2 直径是 0.33 nm)^[14]。

在 γ -辐照之前,10E5T 和 5A5E3T 的透水透气性比纯 PLLA 都有提升。这是由于植物油基增塑剂和 TAIC 与 PLLA 有一定的相分离,薄膜表面更

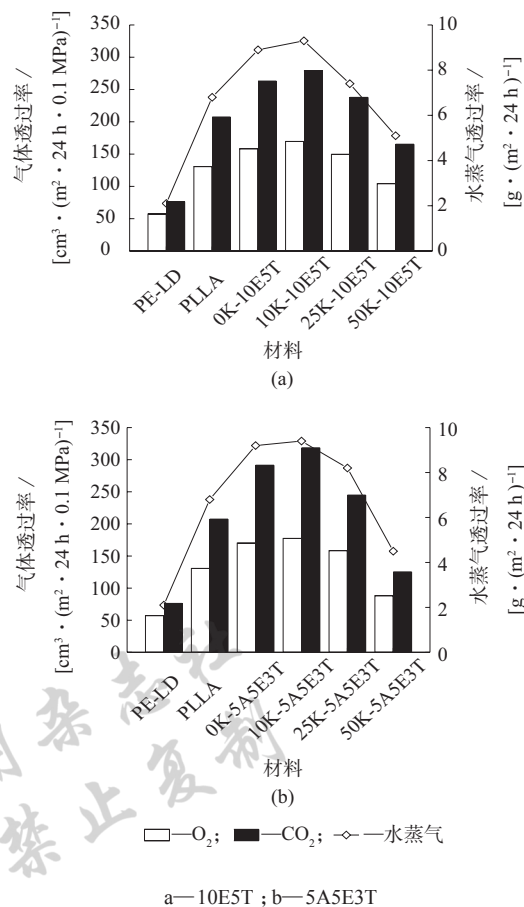


图 9 辐照薄膜的 O_2 、 CO_2 和水蒸气的透过率

加粗糙且内部间隙变大,使气体分子更易通过薄膜。经过 γ -辐照后,吸收剂量小于 10 kGy 时,所有薄膜的透水透气率均随吸收剂量的增加而增加;吸收剂量大于 10 kGy 后,则随之快速下降。10K-10E5T 的 O_2 和 CO_2 透过率分别为 $169.6, 278.8 cm^3 / (m^2 \cdot 24 h \cdot 0.1 MPa)^{[15]}$,结晶区分子排列紧密使气体较难通过,辐照降低了材料的结晶度,因此透气性会提升。此外,低剂量辐照,PLLA 以裂解占优势也造成透气性提升。

当吸收剂量大于 10 kGy 后,因 PLLA 材料以交联占优势,且辐射“增容”,使气体分子穿过薄膜的难度增加。导致其透水透气性下降明显,50K-10E5T 和 50K-5E5A3T 的 O_2 、 CO_2 和水蒸气的透过率均低于纯 PLLA。

3 结论

选用 ESO, AESO/ESO, ACETEM 三种植物油基增塑剂增韧 PLLA,在质量分数 0~12.5% 范围内,随着增塑剂含量的增加,PLLA 材料的断裂伸长率先升高后降低、拉伸强度不断降低。各增塑剂对 PLLA 的韧性都有一定贡献,尤其是在提升断裂伸

长率上,10E 达到最高 65.7%,是纯 PLLA 的 8.5 倍,但是 PLLA 的拉伸强度都有明显下降。经过 γ -辐照后,材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度都有了明显提升,对于 ESO 增韧 PLLA 体系,10E5T 在辐照剂量 50 kGy 时的拉伸强度为 58.2 MPa、断裂伸长率为 52.5%、冲击强度为 6.7 kJ/m²,在该体系综合力学性能最佳;对于 AESO/ESO 增韧 PLLA 体系,5A5E3T 在辐照剂量 50 kGy 时的拉伸强度高达 61.3 MPa、断裂伸长率为 88.6%、冲击强度高达 11.2 kJ/m²,这是整个试验材料中综合力学性能最好的,其拉伸强度与纯 PLLA 接近,断裂伸长率是纯 PLLA 的 11.5 倍,冲击强度是纯 PLLA 的 4.9 倍。观察辐照材料的拉伸断面发现,在辐照作用下材料内部出现交联网络结构和一些交联橡胶相,它可以在受到外力作用时让材料更难被破坏。

参考文献

- [1] 辛颖,王天成,金书含,等. 聚乳酸市场现状及合成技术进展[J]. 现代化工,2020,40(S1):71-74,78.
Xin Ying, Wang Tiancheng, Jin Shuhan, et al. Present market situation and synthesis technology advances of PLA[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(S1): 71-74, 78.
- [2] Gao W, Zhao X, Sun Z, et al. Research progress of polylactic acid composite materials[J]. Plastics, 2014, 43(5): 39-41, 63.
- [3] Zhang X, Yang X, Liu S, et al. Research progress in depolymerization of polylactic acid[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(3): 227-230.
- [4] Chen H, Kang X, Xu J, et al. Application researches of polylactic acid and its composites in biomedicine[J]. World Sci-Tech R and D, 2010, 32(6): 818-820, 814.
- [5] Fang X, Chen S, Wu Z J S P. Research progress of modification and application of polylactic acid[J]. Speciality Petrochemicals, 2011, 28(4): 71-76.
- [6] Ivanova N M, Filippova E O, Aleinik A N, et al. Effect of low-temperature plasma treatment and γ irradiation on the surface properties of thin films based on polylactic acid[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2021, 12(1): 664-675.
- [7] Davila S P, Rodríguez L G, Chiussi S, et al. How to sterilize polylactic acid based medical devices[J]. Polymers, 2021. doi:10.3390/polym13132115.
- [8] Li Yana, Ren Jizhou, Wang Beihai, et al. Development of biobased multilayer films with improved compatibility between polylactic acid-chitosan as a function of transition coating of SiO₂[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 1 258-1 263.
- [9] Benyathiar P, Selke S E, Harte B R, et al. The effect of irradiation sterilization on poly(lactic) acid films[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020(1): 1-12.
- [10] Zhao Yuping, Li Qiuxuan, Wang Bowen, et al. Effect of electron beam irradiation dose on the properties of commercial biodegradable poly(lactic acid), poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and their blends[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, 478: 131-136.
- [11] Quynh T M, Mitomo H, Nagai D, et al. Radiation-induced crosslinking and biodegradability of poly(lactide)stereocomplex[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2020, 33(2): 443-446.
- [12] 牛明军,鹿孟张,王宝忠,等. 一种可降解全生物基高韧性聚乳酸复合材料及其制备方法: CN202010818859.9[P]. 2020-08-14.
Niu Mingjun, Lu Mengzhang, Wang Baozhong, et al. The invention relates to a degradable all biological high toughness polylactic acid composite and preparation: CN202010818859.9[P]. 2020-08-14.
- [13] Kodali M, Wis A A, Ozkoc G. The mechanical, thermal and morphological properties of γ -irradiated PLLA/TAIC and PLLA/OvPOSS[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 153: 214-225.
- [14] Kinoshita Y, Wakimoto K, Gibbons A H, et al. Enhanced PIM-1 membrane gas separation selectivity through efficient dispersion of functionalized POSS fillers[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 178-186.
- [15] Li X, Li B H, Lian S, et al. Effects of temperature, moisture and nutrition on conidial germination, survival, colonization and sporulation of Trichothecium roseum[J]. European Journal of Plant Pathology, 2019, 153(2): 557-570.