

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.002

多元环氧扩链剂改性PLA/PBAT薄膜的制备与性能表征

李璐瑶¹, 高建峰¹, 徐鼎¹, 庞素娟², 潘莉莎³, 黎坛⁴(1. 海南大学材料科学与工程学院, 海口 570228; 2. 海南大学理学院, 海口 570228;
3. 海南大学化学工程与技术学院, 海口 570228; 4. 海南赛诺实业有限公司, 海口 570125)

摘要: 为提高聚乳酸(PLA)薄膜的拉伸韧性、透光率及其成型加工稳定性, 将聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)与多元环氧扩链剂(ADR)预混, 得到预混物PBAT/ADR。再使用PBAT/ADR对PLA进行熔融共混改性和吹膜成型, 制备得到PLA/PBAT/ADR薄膜材料。采用旋转流变仪和扫描电子显微镜研究ADR添加量对PLA/PBAT/ADR共混物流变性能和微观结构的影响。通过挤出吹膜机组、熔体流动速率测试仪、拉力试验机、分光光度计、差式扫描量热仪和广角X射线衍射仪研究PLA/PBAT/ADR薄膜的吹膜成型稳定性、拉伸性能、透光率以及结晶等性能。结果表明, ADR的加入起到显著扩链增黏和反应性增容的作用, 共混物的黏度和熔体强度得到较大提升, PBAT分散相也得到显著细化。所得PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)薄膜表现出良好的吹膜成型稳定性、高的断裂伸长率(461.4%)以及较好的透光性能(平均透光率为86.6%)。

关键词: 聚乳酸; 薄膜; 扩链; 增容; 增韧; 透光率

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0008-07

Preparation and Properties of PLA/PBAT Films Modified with Multiple Epoxy Extenders

Li Luyao¹, Gao Jianfeng¹, Xu Nai¹, Pang Sujuan², Pan Lisha³, Li Tan⁴(1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China;
4. Hainan Shiner Industrial Co., Ltd., Haikou 570125, China)

Abstract : In order to improve the tensile ductility, transmittance and processing stability of polylactide (PLA) films, PBAT/ADR mixture was obtained by pre-mixing polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with multiple epoxy extender (ADR). And then, PLA was blended with PBAT/ADR to prepare PLA/(PBAT/ADR) blend which was further used to produce blown film. Influences of ADR content on rheological properties and microstructure of PLA/PBAT/ADR blends were investigated using rotational rheometer and scanning electron microscopy. Blowing film stability, tensile properties, transmittance, and crystallization properties of PLA/PBAT/ADR films were studied using extrusion-blowing film unit, melt flow rate tester, tensile tester, spectrophotometer, differential scanning calorimeter, and wide-angle X-ray diffractometer, respectively. The results showed that the addition of ADR can significantly increase the viscosity and melt strength of the blend, couple with largely refining PBAT domains. It can be attributed to the effects of chain extension and reactive compatibilization of ADR on PLA/PBAT blending system. Taken overall, PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5) film exhibits improved blowing film stability, high elongation at break of 461.4%, and better transmittance (average transmittance is 86.6%).

Keywords : polylactide ; film ; chain extension ; compatibilization ; toughening ; transmittance

基金项目: 海南省财政科技计划资助项目(ZDYF2019013), 国家自然科学基金项目地区科学基金项目(51663010)

通信作者: 徐鼎, 博士, 教授, 主要从事可生物降解聚合物的改性加工成型的研究

收稿日期: 2023-05-11

引用格式: 李璐瑶, 高建峰, 徐鼎, 等. 多元环氧扩链剂改性PLA/PBAT薄膜的制备与性能表征[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 8-14.

Li Luyao, Gao Jianfeng, Xu Nai, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT films modified with multiple epoxy extenders[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 8-14.

随着经济的不断发展,人们对塑料制品的需求也在不断增长^[1]。但随着塑料碎片在地球的各个角落被发现^[2],人们意识到塑料制品废弃后所引发的塑料污染对人类、动植物以及自然环境都有巨大危害^[3]。塑料污染也成为人类不可回避的痛点。虽然各个国家和组织进行政策引导,联合国环境大会和各国科学家也积极寻求解决方案^[4],但是塑料废弃物对环境的污染仍不断在加剧。在此背景下,可生物降解材料的研究和推广正在成为解决塑料污染的一种有效手段,并受到各国政府和社会的普遍关注。

聚乳酸(PLA)是一种生物基可生物降解的热塑性脂肪族聚酯,其单体原料可大量从生物质中获取^[5-6]。PLA具有类似聚苯乙烯的高强度^[7]、优异的光学性能和可加工性^[8-9],在生物医用材料^[10]、包装薄膜^[11]、发泡材料^[12]、纺丝^[13]及形状记忆材料^[14]等领域具有广阔的应用前景。但由于PLA脆性大,断裂伸长率低,限制了PLA制品的推广应用。而利用其它可生物降解聚合物对PLA进行增韧改性是扩大PLA应用范围的有效方法之一,例如,聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[15]、聚己内酯(PCL)^[16]、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[17]、聚丁二酸己二酸丁二酯(PBSA)^[18]等。其中,PBAT树脂由于具有优良拉伸韧性、较好耐热性以及较高性价比等优势,在PLA增韧改性方面的应用较多。由于PLA与PBAT相容性较差,常使用多元环氧扩链剂(ADR)作为PLA/PBAT共混体系的反应性增容剂来提高两相增容和增韧效果,其增容原理是ADR的多环氧基团能够和PLA、PBAT大分子的端羧基和端羟基发生开环反应,在界面生成PLA-g-PBAT两亲性扩链大分子,达到界面增容、细化PBAT分散相颗粒的目的。

目前,PLA/PBAT改性薄膜材料的研究主要集中于薄膜力学性能和成型性能等方面,对于薄膜透光率性能的研究报道很少。而制备兼具高拉伸韧性和高透光率的PLA/PBAT改性薄膜在对透光性能有较高要求的中高端包装薄膜材料领域具有较好的应用前景。

采用二步共混法制备ADR改性的PLA/PBAT薄膜材料。二步共混法即先将ADR和PBAT进行共混得到PBAT/ADR预混物,再将预混物与PLA进行共混得到PLA/PBAT/ADR改性料,并通过挤出吹膜机得到薄膜试样。相对于一步共混法,二步共混

法可提高PLA共混材料界面相容性和分散相细化效果^[19-20]。研究了ADR添加量对薄膜材料的成型加工稳定性、拉伸性能、透光率、结晶性能等方面的影响。最终制备得到拉伸韧性优良且透光性能较好的PLA/PBAT薄膜材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,美国Nature Works公司;

PBAT:C1200,德国BASF公司;

ADR:Joncryl®ADR 4370F,德国BASF公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20型(螺杆直径20 mm,长径比40),南京杰恩特机电有限公司;

单螺杆挤出吹膜机:LSJ-20型(螺杆直径20 mm,长径比25),上海科创橡塑机械设备有限公司;

微型注塑机:WZS10D型,上海新硕精密仪器有限公司;

旋转流变仪:MARS60型,赛默飞世尔科技有限公司;

熔体质量流动速率(MFR)测定仪:XNR-400B型,承德德盛检测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3500N型,日本Hitachi公司;

微机控制拉力试验机:WDW-1型,济南一诺世纪实验仪器有限公司;

可见分光光度计:723S型,上海奥析科学仪器有限公司;

差示量热扫描(DSC)仪:DISCOVERY DSC2250型,美国TA公司;

广角X射线衍射(WXRD)仪:D8 ADVANCE型,德国Bruker D8 Advance公司。

1.3 试样制备

(1)共混物制备。

先将PLA、PBAT树脂在60 °C的真空烘箱中干燥4 h,再将PBAT和ADR按照一定质量比在转矩流变仪中进行预混,得到PBAT/ADR预混物,共混温度和共混转速分别为160 °C和50 r/min。随后,将PBAT/ADR与PLA按照一定质量比在转矩流变仪中进行共混,得到PLA/PBAT/ADR共混物,其共混温度和共混转速分别为210 °C和50 r/min。其中,

PLA/PBAT 质量份数比固定为 95:5;以 PLA 和 PBAT 的树脂总质量为 100 份,ADR 的加入量分别为 0.25 和 0.5 份,所得共混物记为 PLA/PBAT/ADR (95/5/X)(X 代表 ADR 添加量,分别为 0.25 和 0.5)。作为对比,纯 PLA 和 PLA/PBAT (95/5)共混物也在转矩流变仪中采用相同的加工条件(210 °C 和 50 r/min)制备。

(2) 薄膜制备。

使用 SHJ-20 型双螺杆挤出机在 160 °C 下将 PBAT 与 ADR 预混,得到 PBAT/ADR 预混物,预混温度设置为 130,160,160,160,160,150 °C,螺杆转速为 100 r/min。然后,将 PBAT/ADR 预混物与 PLA 树脂在双螺杆挤出机中进行挤出共混及造粒,得到 PLA/PBAT/ADR 质量比分别为 95/5/0.25 和 95/5/0.5 的共混物粒料。各区温度设置为 130,210,210,210,210,210 °C,螺杆转速为 100 r/min。作为对比,纯 PLA 和 PLA/PBAT (95/5)共混物也在上述加工条件下通过双螺杆挤出机进行熔融共混和挤出造粒。

使用 LSJ-20 型单螺杆挤出吹膜机对上述粒料进行吹膜成型实验,最终得到厚度为 40 μm 左右的薄膜试样。其中,口模直径为 34 mm,口模间隙为 0.5 mm,单螺杆各区温度设置为 130,210,210,200 °C,螺杆转速 30 r/min。

1.4 性能测试与表征

(1) 动态流变性能测试。将 PLA 及其共混物经注塑机注塑成直径为 25 mm,厚度为 1.5 mm 的圆片,利用旋转流变仪对其流变行为进行测试。在平行板模式下,使用震荡模式进行频率扫描,测试温度为 210 °C,角频率范围在 0.1~628 rad/s 内,固定应变为 1%。

(2) SEM 观察。将共混材料切成条状,利用液氮对试样进行冷冻脆断,并对断面进行喷金处理后,再对脆断面进行微观形貌观察。放大倍数为 3 000 倍。

(3) MFR 测试。根据 GB/T 3682-2018,使用 MFR 测定仪对试样进行 MFR 测试。测试条件为温度 210 °C,载荷 2.16 kg。

(4) 拉伸性能测试。参照 GB/T 1040.3-2006,将薄膜沿挤出方向(MD)预先裁成 15 mm 宽的长条试样,使用万能试验机对试样进行拉伸性能测试。其中设置样品有效拉伸部分为 50 mm,拉伸速度为 5 mm/min,获得相关拉伸性能数据,每个数据点由 5

个有效值取平均值得到。

(5) 透光率测试。根据 GB/T 2410-2008,使用分光光度计获得薄膜试样在 380~780 nm 范围内的透光率曲线。对样品在可见光范围内透过率谱图进行积分得到样品在可见光范围内的平均透光率。

(6) DSC 测试。利用 DSC 仪对薄膜试样的熔融行为以及结晶度等热力学参数进行研究。取 5~8 mg 样品,在氮气保护下进行测试。温度从 20 °C 升温至 210 °C,升温速率为 10 °C/min。记录升温曲线,从曲线中获得玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)、冷结晶焓(ΔH_{cc})、熔融焓(ΔH_m)。并通过式(1)计算样品中 PLA 基体结晶度。在本 DSC 测试中,定义放热焓为正值。

$$X_c = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{\omega \times |\Delta H_m^0|} \times 100\%$$

式中: ω 为试样中 PLA 所占的质量分数; ΔH_m^0 为 PLA 结晶度为 100%时的标准熔融焓(-93.6 J/g)^[21]; X_c 为 PLA 的结晶度。

(7) WAXD 测试。使用 WAXRD 仪对薄膜试样的结晶结构进行研究。其中,Cu K α 靶射线波长为 0.154 2 nm,扫描范围为 5°~35°,扫描速度 5 °/min。

2 结果与讨论

2.1 共混物流变学性能

图 1 为 PLA/PBAT/ADR (95/5/X)共混物的动态流变学曲线。由图 1a 中复数黏度(η)与角频率(ω)的关系曲线可知,随着 ADR 添加量的增大,共混物的 η - ω 曲线显著升高。这是由于 PBAT/ADR 预混物中原位生成的 PBAT-g-ADR 以及未反应的 ADR 可以使 PBAT 分散相以及 PLA 基体发生扩链/支化反应,形成扩链及长支链聚酯大分子,从而使得共混物黏度增大。除此之外,随着 ADR 添加量增大,试样的 η 对剪切速率变化的敏感性增大,熔体假塑性不断增强^[22]。这是由于随着 ADR 添加量增大,生成的扩链/支化大分子数量增多,大分子解缠结行为对剪切速率变化更为敏感所致。

而由图 1b 和图 1c 可知,随着 ADR 添加量增大,试样的储能模量(G')与角频率(ω)的关系曲线、损耗模量(G'')与角频率(ω)的关系曲线均不断提高。图 1d 的 Han 图曲线随 ADR 含量的增加,逐渐靠近等模量线,共混物试样逐渐从“类液体”流变行为转向为“类固体”。这说明随着 ADR 添加量的增加,PLA/PBAT/ADR (95/5/X)共混物中生成的扩链/支化分子

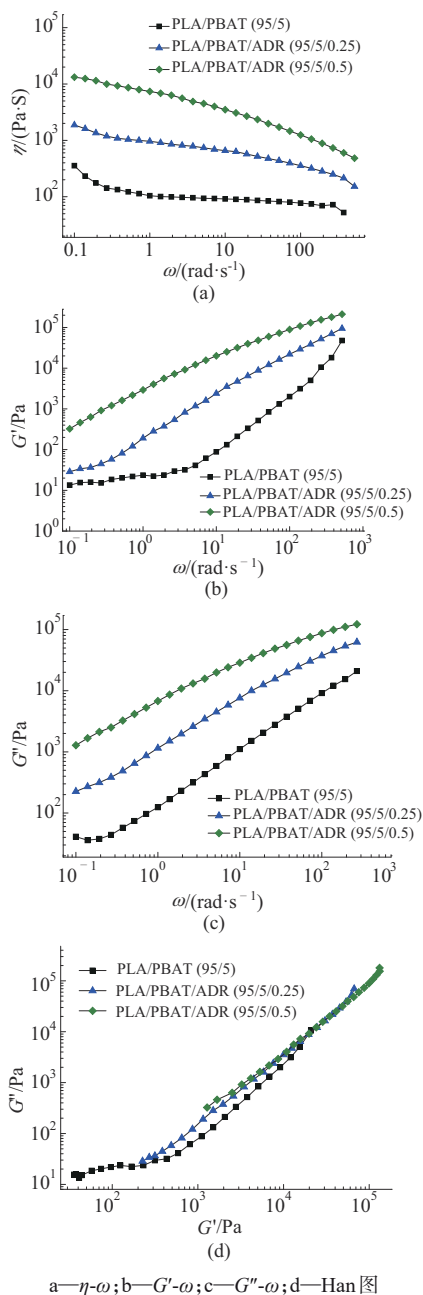
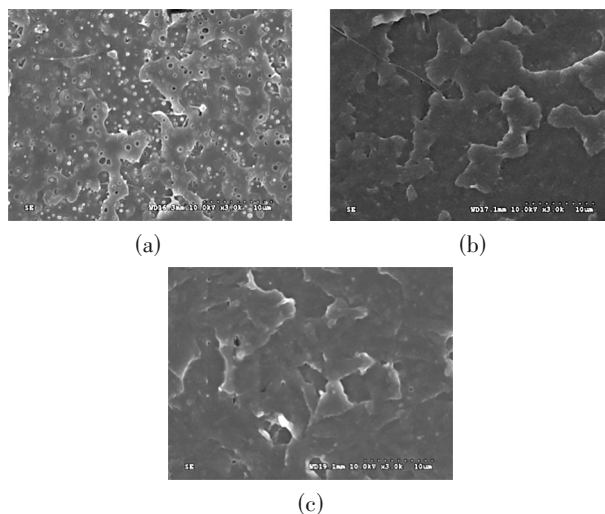


图1 PLA/PBAT(95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)共混物的动态流变学曲线

数量增大,其熔体模量及熔体强度增大,这有助于后续吹膜成型时挤出膜泡稳定性的改善。

2.2 共混物微观形貌

图2为PLA/PBAT(95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)共混物脆断面的SEM图。由图2可以发现,在PLA/PBAT (95/5)二元共混物中,PBAT分散相以颗粒状分散在基体中,平均粒径约为 $0.5\ \mu\text{m}$,两相相界面清晰,界面脱黏现象较明显。这是由于PLA和PBAT组分间相容性不佳^[23],界面黏合力弱导致。而随着ADR添加量增加,PLA/PBAT/AD共混物中的



a—PLA/PBAT (95/5); b—PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25);
c—PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)

图2 PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)共混物的脆断面SEM照片

PBAT分散颗粒显著细化,且由于PLA/PBAT两相界面的黏附力增强,相界面变得模糊,PBAT颗粒被包埋于PLA基体中,界面脱黏得到显著抑制。这是因为在制备PBAT/ADR预混物时,ADR分子中的一部分环氧官能团与PBAT进行开环反应,生成PBAT-ADR接枝物。而在第二步与PLA共混时,预混物中原位生成的PBAT-ADR和未反应ADR分子中的多元环氧基团将富集在PBAT分散相内及PLA/PBAT两相的界面上。导致在两相界面上会原位生成大量PLA-ADR-PBAT接枝物,起到界面增容剂作用,相界面的黏附力和增容效果得到强化,PBAT分散相颗粒粒径进一步细化。

2.3 吹膜稳定性

图3为PLA, PLA/PBAT (95/5), PLA/PBAT/ADR (95/5/X)粒料的吹膜成型照片。纯PLA和PLA/PBAT (95/5)共混物经吹膜机口模挤出和吹胀时,由于其熔体黏度和熔体强度较低,导致其膜泡在吹胀成型时,不断发生破膜和扭转现象,吹膜成型稳定性差。随着ADR的加入,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)粒料的吹膜成型稳定性得到较大改善,破膜和扭转现象得到较好抑制,膜泡形状和尺寸稳定性较好。而PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)粒料的吹膜成型性能进一步增强,其膜泡形状和尺寸稳定性保持最好,可以长时间保持稳定吹膜成型。

表1为PLA, PLA/PBAT (95/5), PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)以及(95/5/0.5)粒料的MFR值。由

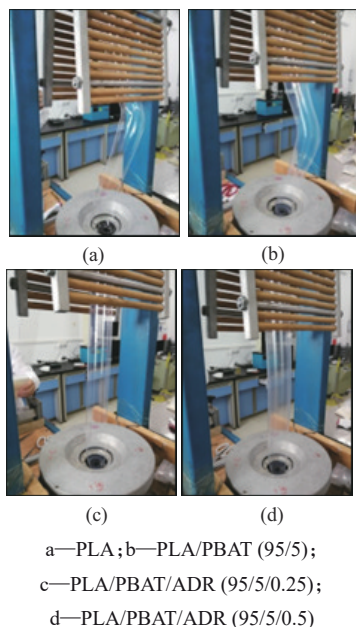


图3 PLA,PLA/PBAT (95/5),PLA/PBAT/ADR (95/5/X)吹膜成型照片

表1可知,PLA和PLA/PBAT (95/5)粒料的MFR分别为5.8 g/10 min和3.7 g/10 min,而PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)以及(95/5/0.5)粒料的MFR值分别减小为1.7 g/10 min和0.7 g/10 min。可知,随着ADR添加量的增大,PLA/PBAT/ADR粒料的MFR值不断减小,其熔体黏度和熔体强度得到不断增强,这是其吹膜成型稳定性显著改善的重要原因。ADR加入对PLA/PBAT共混物黏度和熔体强度的增大作用也可从PLA/PBAT/ADR共混试样中复数黏度和储能模量的增大来体现,如图1所示。

表1 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)粒料的MFR值

样品名称	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]
PLA	5.8
PLA/PBAT (95/5)	3.7
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)	1.7
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)	0.7

2.4 薄膜拉伸性能

表2列出了PLA,PLA/PBAT (95/5),PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)以及(95/5/0.5)薄膜试样的拉伸性能数据。由于柔性PBAT组分的加入,共混材料的拉伸强度和拉伸弹性模量有所下降。但纯PLA薄膜试样的断裂伸长率仅为31.0%,而PLA/PBAT (95/5)薄膜试样的断裂伸长率可增大至216.1%,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)薄膜试样的断裂伸长率更是增大至461.4%。显然,PBAT和PBAT/ADR的加入,可显著改善PLA薄膜的拉伸延展性能。

表2 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)薄膜的拉伸性能

样品名称	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%
PLA	50.58 ± 3.53	919.46 ± 117.80	31.0 ± 12.3
PLA/PBAT (95/5)	48.57 ± 2.91	743.50 ± 41.13	216.1 ± 58.0
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)	48.34 ± 4.31	741.35 ± 57.32	175.2 ± 65.0
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)	46.61 ± 4.31	782.25 ± 113.97	461.4 ± 46.9

2.5 薄膜透光性能

图4为PLA,PLA/PBAT (95/5),PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)以及(95/5/0.5)薄膜试样的透光率曲线。由图4可知,纯PLA薄膜在可见光波长范围(380~780 nm)内的透光率最高。这是由于所得PLA薄膜结晶度低,可近似认为是均相非晶材料所致。而随着PBAT的加入,PLA/PBAT (95/5)薄膜的透光率曲线整体显著下移。这是由于PLA与PBAT相容性较差,PBAT分散相颗粒尺寸较大,对入射可见光有较强遮挡作用,透光率显著下降。而随着PBAT/ADR预混物的加入,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)和(95/5/0.5)薄膜的透光率曲线整体向上移动,薄膜的透光性能得到较大改善。这是由于PBAT/ADR预混物对两相界面较强的界面增容作用,使得PLA/PBAT/ADR薄膜中PBAT分散相颗粒尺寸得到显著细化,允许更多的可见光透过所致。此外,将透光率曲线在可见光范围内进行积分,得到其在可见光波长范围内的平均透光率值,见表3,其数值变化趋势与透光率曲线结果一致。纯PLA薄膜的可见光平均透光率高达91.6%,但由于PLA与PBAT相容性差,PBAT分散相尺寸较大,PLA/PBAT (95/5)薄膜的平均透光率下降至76.9%。而随着ADR的加入,PLA/PBAT/ADR薄膜的平均透光率不断增大,特别是PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)薄膜的平均透光率可增大至86.6%,接近于纯PLA的平均透光率(91.6%)。

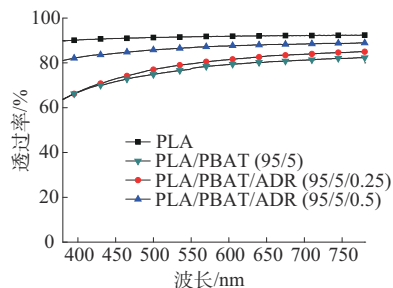


图4 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)薄膜的透光率曲线

表3 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)

薄膜的平均透光率		%
样品名称	平均透光率	
PLA	91.6	
PLA/PBAT (95/5)	76.9	
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25)	78.9	
PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)	86.6	

由上述试验结果对比可知,相对于纯 PLA 和 PLA/PBAT (95/5)薄膜试样,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)薄膜在拉伸韧性和透光率之间取得了较好平衡。

2.6 结晶性能

除了 PBAT 分散相可以显著影响 PLA/PBAT/ADR 薄膜试样的透光性能外,PLA 基体的结晶度及结晶结构也可能会对薄膜透光率产生较为明显的作用。通常情况下,聚合物基体的结晶度越高,晶体尺寸越大,对透射光的遮挡作用越强,其材料的透光率也会出现较明显的减弱趋势。

采用 DSC 和 WAXD 测试来表征薄膜试样的结晶度及其结晶结构。图 5 为 PLA,PLA/PBAT (95/5),PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25) 以及 (95/5/0.5) 薄膜试样的升温 DSC 曲线,由 DSC 曲线获得的相关热力

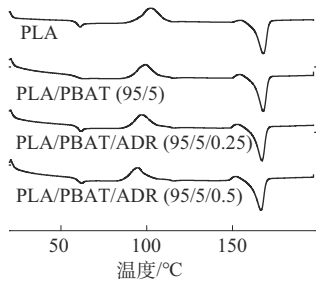


图5 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)薄膜的升温 DSC 曲线

学参数列于表 4 中。纯 PLA 在 102.3 °C 时出现显著放热峰,这是 PLA 非晶组分在升温过程中发生冷结晶所致。而继续升温至 167.9 °C 时,出现明显吸热

表4 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)

薄膜的热力学参数				
项目	PLA	PLA/ PBAT95/5	PLA/PBAT/ ADR(95/5/0.25)	PLA/PBAT/ ADR(95/5/0.5)
$T_g/^{\circ}\text{C}$	61.2	61.4	61.0	61.1
$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	102.3	98.3	96.0	93.8
$T_m/^{\circ}\text{C}$	167.9	167.0	166.0	165.8
$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	30.3	24.7	23.0	21.6
$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-38.4	-36.6	-35.8	-35.8
$X_c/\%$	8.0	10.4	10.9	13.0

峰,其对应区间为 PLA 结晶组分的熔融过程。随着 PBAT 和 PBAT/ADR 预混物的加入,能够发现 T_{cc} 有明显降低趋势,这说明柔性 PBAT 组分的引入能够提高 PLA 基体的冷结晶能力。需要特别指出的是,纯 PLA 薄膜的结晶度仅为 8.0%,而 PLA 共混薄膜的结晶度虽略有提升,但结晶度仍均不高于 13.0%。这是由于 PLA 熔体的结晶速度缓慢,远远跟不上薄膜吹胀后冷却定型速度所致。

图 6 为上述四种薄膜的 WAXD 谱图。观察发现其 WAXD 谱图中均呈现出典型的非晶结构衍射特征,未发现明显的 PLA 结晶结构特征衍射峰。这可能是由于薄膜中生成的晶体数量少,且结晶结构发育不完善,不能产生显著的 X 射线衍射效应所致。

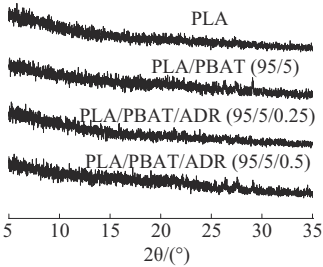


图6 PLA,PLA/PBAT (95/5)及PLA/PBAT/ADR (95/5/X)薄膜的 WAXD 图

综合上述测试和结果分析可知,PLA,PLA/PBAT (95/5),PLA/PBAT/ADR (95/5/0.25) 以及 PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5) 薄膜结晶度低,接近非晶态,因此其结晶结构对薄膜的物理性能以及透光率影响很小。

3 结论

(1)通过两步共混法成功制备了 PLA/PBAT/ADR 共混物薄膜。流变学结果显示,随着 PBAT/ADR 预混物中 ADR 添加量的增大,PLA/PBAT/ADR 共混物黏度和熔体强度显著增大。同时,由 SEM 观察可知,共混物界面增容作用显著,PBAT 分散相粒径得到明显细化。

(2)吹膜成型实验表明,相对于 PLA/PBAT (95/5)粒料,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)粒料在加工过程中表现出更高的熔体强度和吹膜成型稳定性。

(3)拉伸测试和透光率测试表明,纯 PLA 的平均透光率可达 91.6%,但断裂伸长率仅为 31.0%,而随着柔性 PBAT 加入,PLA/PBAT (95/5)薄膜材料的断裂伸长率可增大至 216.1%,但平均透光率却跌至 76.9%。作为对比,PLA/PBAT/ADR (95/5/0.5)薄膜

的断裂伸长率和平均透光率则分别达到461.4%和86.6%,在获得了高拉伸韧性的同时,兼具较好的透光性能。

参考文献

- [1] Borrelle S B, Ringma J, Law K L, et al. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution[J]. *Science*, 2020, 369(38):1 515–1 518.
- [2] Colton Jr J B, Burns B R, Knapp F D. Plastic particles in surface waters of the northwestern atlantic: The abundance, distribution, source, and significance of various types of plastics are discussed [J]. *Science*, 1974, 185(33):491–497.
- [3] Wagner M, Scherer C, Alvarez-Muñoz D, et al. Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2014, 26(1):1–9.
- [4] Ranjani M, Veerasingam S, Venkatachalapathy R, et al. Assessment of potential ecological risk of microplastics in the coastal sediments of India: A meta-analysis[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 163. DOI:10.1016/j.marpolbul.2021.111969.
- [5] Herman B, Harald R, Voragen A G J. Carbohydrates as organic raw materials III[M]. Wageningen: John Wiley & Sons, 1994.
- [6] Karamanlioglu M, Preziosi R, Robson G D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly (lactic acid): A review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137(3): 122–130.
- [7] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties[J]. *Advanced drug Delivery Reviews*, 2016, 107(12):17–46.
- [8] Lim L T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid)[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(8):820–852.
- [9] Sonchaeng U, Iniguez-Franco F, Auras R, et al. Poly (lactic acid) mass transfer properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 86 (11):85–121.
- [10] Kang Y, Chen P, Shi X, et al. Preparation of open-porous stereo-complex PLA/PBAT scaffolds and correlation between their morphology, mechanical behavior, and cell compatibility[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(23):12 933–12 943.
- [11] Yao Q, Song Z, Li J, et al. Micromorphology, mechanical, crystallization and permeability properties analysis of HA/PBAT/PLA (HA, hydroxyapatite; PBAT, poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate); PLA, polylactide) degradability packaging films[J]. *Polymer International*, 2020, 69(3):301–307.
- [12] Nofar M, Tabatabaei A, Sojoudiasli H, et al. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 90(5): 231–244.
- [13] 何万林,丁玉梅,马小路,等.熔体法同轴电纺PP/(PLA+PEG)核壳超细纤维[J].*工程塑料应用*, 2016, 44(11):48–52.
He Wanlin, Ding Yumei, Ma Xiaolu, et al. Preparation of PP/(PLA+PEG) core-shell ultrafine fiber by melt electrospinning[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(11):48–52.
- [14] 宋伟强,刘箫华,王宏森,等. PBAT/PLA 共混物薄膜的辐射效应及形状记忆研究[J].*工程塑料应用*, 2021, 49(12):27–31, 37.
Song Weiqiang, Liu Xiaohua, Wang Hongsen, et al. Study on radiation effects and shape memory of PBAT/PLA blend membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(12):27–31, 37.
- [15] Ding Y, Lu B, Wang P, et al. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147(1):41–48.
- [16] Fortelny I, Ujcic A, Fambri L, et al. Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review[J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 8(6). DOI:10.3389/fmats.2019.00206.
- [17] Su S, Kopitzky R, Tolga S, et al. Polylactide (PLA) and its blends with poly (butylene succinate)(PBS): A brief review[J]. *Polymers*, 2019, 11(7). DOI:10.3390/polym11071193.
- [18] Puekpoonpoal N, Phattarateera S, Kerddonfag N, et al. Morphology development of PLAs with different stereo-regularities in ternary blend PBSA/PBS/PLA films[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(15):1 672–1 685.
- [19] Kultravut K, Kuboyama K, Ougizawa T. Effect of blending procedure on tensile and degradation properties of toughened biodegradable poly (lactic acid) blend with poly (trimethylene terephthalate) and reactive compatibilizer[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(11). DOI: 10.1002/mame.201900323.
- [20] Niu D, Xu P, Sun Z, et al. Superior toughened bio-compostable poly (glycolic acid)-based blends with enhanced melt strength via selective interfacial localization of in-situ grafted copolymers[J]. *Polymer*, 2021, 11(235). DOI:10.1016/j.polymer.2021.124269.
- [21] Fischer E W, Sterzel H J, Wegner G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions[J]. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1973, 251(11): 980–990.
- [22] Farsetti S, Cioni B, Lazzeri A. Physico-mechanical properties of biodegradable rubber toughened polymers[C]//*Macromolecular Symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2011.
- [23] Shen S. Prediction of the miscibility of PBAT/PLA blends[J]. *Polymers*, 2021, 13(14). DOI:10.3390/polym13142339.