

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.008

# 乙酰柠檬酸三丁酯增韧聚乳酸材料的制备及力学性能

柳峰, 徐冬梅, 张东东, 徐旭

(徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140)

**摘要:** 为了改善聚乳酸(PLA)的冲击性能,以乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)为增韧剂,通过共混法制备具有高冲击强度的 ATBC 增韧 PLA 材料(PLA/ATBC),利用傅里叶变换红外光谱仪表征 PLA/ATBC 的结构,同时探究 ATBC 含量对 PLA 的流变、拉伸和冲击性能的影响,并与增韧剂官能团化聚酯弹性体(BP-2)改性 PLA 材料(PLA/BP-2)的力学性能进行比较。结果表明,ATBC 降低了材料的拉伸性能,但适量的 ATBC 能够提高材料的加工性能和冲击性能。当 ATBC 质量分数为 2.5% 时,材料的平衡扭矩最低;当 ATBC 质量分数为 5% 时,材料的冲击强度达到最大,为 30.1 kJ/m<sup>2</sup>,比纯 PLA 增加了 87%,继续增加 ATBC 含量,材料的冲击强度迅速下降。此外,在增韧剂质量分数为 5% 时,PLA/ATBC 的力学性能明显高于 PLA/BP-2,冲击强度相比 PLA/BP-2 提高了 79.2%。上述结果为高冲击性能 PLA 材料的开发提供了参考。

**关键词:** 聚乳酸;乙酰柠檬酸三丁酯;增韧剂;力学性能;冲击性能

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0053-05

## Preparation and mechanical properties of ATBC toughened PLA materials

LIU Feng, XU Dongmei, ZHANG Dongdong, XU Xu

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

**Abstract :** In order to improve the impact property of polylactic acid (PLA), acetyl tributyl citrate (ATBC) was used as a toughening agent to prepare ATBC toughened PLA materials (PLA/ATBC) with high impact strength through blending method. Fourier transform infrared spectroscopy were employed to characterize the structure of the PLA/ATBC. Additionally, the influences of ATBC content on the rheological, tensile, and impact properties of PLA were investigated and compared with the mechanical properties of toughening agent functionalized polyester elastomer (BP-2) modified PLA materials (PLA/BP-2). The results show that ATBC decreases the tensile properties of the material, but an appropriate amount of ATBC can improve the processing and impact properties of the material. When the mass fraction of ATBC is 2.5%, the equilibrium torque of the material is the lowest. When the mass fraction of ATBC reaches 5%, the impact strength of PLA peaked at 30.1 kJ/m<sup>2</sup>, which increases by 87% compared to pure PLA, but continuing to increase the ATBC content can lead to a rapid decrease in the impact strength of the material. Furthermore, the mechanical properties of PLA/ATBC are significantly higher than those of PLA/BP-2 blend with the same toughening agent mass fraction of 5%, the impact strength of PLA/ATBC increases by 79.2% compared to PLA/BP-2. The above results provide reference for the development of PLA materials with high impact property.

**Keywords :** polylactic acid ; acetyl tributyl citrate ; toughening agent ; mechanical property ; impact property

聚乳酸(PLA)材料因其卓越的生物相容性和可降解性而备受瞩目<sup>[1]</sup>。PLA 在自然环境中有自然分解的能力,最终转化为水和二氧化碳,因此不会对环境造成长期的负面影响或污染累积。此外,PLA

材料在物理性能及加工性能方面同样表现出色,为其在多个领域的应用提供了坚实的基础。PLA 可以制成各种形状和尺寸的塑料制品,满足各种行业的需求,其加工过程也相对简单,成本较低,这进一

**基金项目:** 徐州工业职业技术学院校级项目(XGY2022IA01, XGY2024ZXWT06)

**通信作者:** 徐冬梅,教授,研究方向为塑料树脂的性能研究;张东东,讲师,研究方向为功能高分子材料的改性

**收稿日期:** 2024-09-28

**引用格式:** 柳峰,徐冬梅,张东东,等. 乙酰柠檬酸三丁酯增韧聚乳酸材料的制备及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12): 53-57.

LIU Feng, XU Dongmei, ZHANG Dongdong, et al. Preparation and mechanical properties of ATBC toughened PLA materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 53-57.

步促进了PLA在市场上的应用和推广<sup>[2]</sup>。然而,PLA固有的分子结构使其存在韧性较低的问题,特别是冲击强度较低,不适合应用于需要高弹性和承重的领域。

为了提高PLA的力学性能尤其是韧性<sup>[3-4]</sup>,研究人员采用多种添加剂对PLA进行改性。张丽<sup>[5]</sup>合成了聚丁二酸-噻吩二甲酸丁二酯(PBSTF25),并与PLA熔融共混,制备了PLA/PBSTF25共混物,当PBSTF25质量分数为20%时,拉伸强度为42.5 MPa,断裂伸长率为156.6%,约为PLA的19倍。曹雪波等<sup>[6]</sup>使用生物可降解的马来酸酐作为改性单体和PLA进行适当的交联,分别研究了PLA和马来酸酐不同质量比下材料的性能。结果发现,PLA和马来酸酐的质量比为10:1时,材料的力学性能显著。Zhang等<sup>[7]</sup>采用熔融共混制备甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)三元共聚物(EGA)改性PLA材料,通过加入EGA弹性体,PLA的韧性和柔韧性得到了显著提高。Stoechr等<sup>[8]</sup>制备了PLA/聚乙二醇(PEG)共混材料,研究了PEG用量对PLA流变性能和力学性能的影响。Liang等<sup>[9]</sup>采用聚己二醇酯(PDEGA)作为生物降解大分子增塑剂,制备PLA/PDEGA共混物,随着PDEGA含量的增加,PLA/PDEGA共混物的断裂应变和冲击强度显著提高。随着人们对材料绿色环保要求越来越高,对PLA用添加剂提出了更高的要求<sup>[10-11]</sup>,其中,生物基或可降解的添加剂不仅能够有效改善PLA的某些性能,还能保持PLA生物降解性,从而满足环保和可持续发展的需求。乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)是食品包材中常用的增塑剂<sup>[12]</sup>,是一种环保型材料,可用于提高PLA薄膜拉伸韧性<sup>[13]</sup>,张小青等<sup>[14]</sup>以柠檬酸三丁酯为增容剂,熔融共混制备木粉/PLA复合材料,研究发现,当柠檬酸三丁酯质量分数为4%时复合材料的力学性能最佳,同时柠檬酸三丁酯的加入可使复合材料的界面相容性和流动性更加优异,也降低了复合材料的熔融温度。

目前,将ATBC作为PLA的增韧剂用于提高PLA冲击性能方面较少有文献报道,笔者选用ATBC为增韧剂,通过共混法成功制备了具有高冲击性能的ATBC增韧PLA材料(PLA/ATBC),系统研究了ATBC对PLA流变、拉伸和冲击性能的影响,并与市售增韧剂GMA官能团化聚酯弹性体(BP-2)改性PLA材料(PLA/BP-2)进行比较,从而为PLA的增

韧改性提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PLA:FY804,安徽丰原福泰聚乳酸有限公司;

ATBC:R001079,97%,润友化学(深圳)有限公司;

GMA官能团化聚酯弹性体:BP-2,科艾斯化学有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10,美国赛默飞世尔科技公司;

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

同向双螺杆挤出机:CTE35,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

塑料注塑机:TT1-130F2 V,东华机械有限公司;

塑料冲击机:GT-7045-MDL,高铁检测仪器有限公司;

电子万能试验机:UTM4204,深圳三思纵横科技股份有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9053A,上海一恒科学仪器有限公司;

托盘天平:JPT-5-II,福州闽衡电子仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

利用鼓风干燥箱干燥原料,干燥条件为温度80℃、时间24 h、铺料厚度1 cm,每隔8 h翻动烘料共两次。将已干燥的物料按不同ATBC配比加入双螺杆挤出机料筒中进行挤出造粒。加工条件如下:单次添加物料质量800 g,温度设置为一区150℃、二区160℃、三区170℃、四区175℃、五区175℃、六区180℃、七区185℃、机头180℃,主喂料频率为1.9 Hz,主机电源频率3 Hz,切料机转速为400 r/min。

利用鼓风干燥箱干燥挤出造粒的颗粒,干燥条件为温度80℃、时间12 h、铺料厚度0.5 cm,烘料期间打开一次烘箱进行翻料。将干燥好的颗粒在注塑机中注塑,注塑5根(GB/T 1040.1-2006中1A型哑铃型试样的)拉伸试验样条和10根(ISO 180:2000中1型试样)悬臂梁冲击试验样条。注塑工艺如下:从料斗到射嘴温度为25,25,170,180,180,190,

200 °C,螺杆的保压位置 21 mm,采取三段式注射,其中螺杆的位置分别是三段 21 mm、二段 21 mm、一段 53 mm,注射速度一段 65%、二段 60%、三段 60%,注射压力一段 9.2 MPa、二段 9.8 MPa、三段 10 MPa,射胶速度冷却时间 60 s,周期 120 s,顶针速度 50%,顶针压力 5 MPa。

#### 1.4 测试与表征

##### 1.4.1 FTIR 表征

将样品充分干燥,并用 FTIR 仪表征材料的结构,波数范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

##### 1.4.2 转矩流变性能测试

将干燥好的原料经转矩流变仪试验得出转矩流变曲线。转矩流变试验条件如下:物料质量 50 g,加工温度一区 180 °C、二区 180 °C、三区 180 °C,转速 60 r/min,获取前 3 000 s 的扭矩变化和温度。

##### 1.4.3 拉伸性能测试

采用电子万能试验机按 GB/T 1040.1-2006 测试拉伸强度、断裂伸长率,每组取 5 个试样,计算平均值。拉伸速度为 50 mm/min,试样总长度、厚度、宽度分别为 170,4,10 mm,引伸标距为 50 mm。

##### 1.4.4 冲击性能测试

采用塑料冲击机按 ISO 180:2000 测试悬臂梁无缺口冲击强度,每组测试 10 个试样,计算平均值。冲击能量为 5.5 J,冲击速度为 3.5 m/s,空摆能量损失为 0.022 2 J,试样厚度、宽度、长度分别为 4,10,80 mm。

## 2 结果讨论

### 2.1 PLA/ATBC 的化学结构分析

图 1 为 PLA 和 PLA/ATBC 的 FTIR 谱图。从图 1 可知,PLA 在 1 750,1 190,1 090  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰,分别为 PLA 的 C=O 伸缩振动峰和 C—O—C 的弯曲振动峰。随着 ATBC 的混入,PLA/ATBC 表面未出现新的基团,表明 ATBC 与 PLA 只是物理共混,

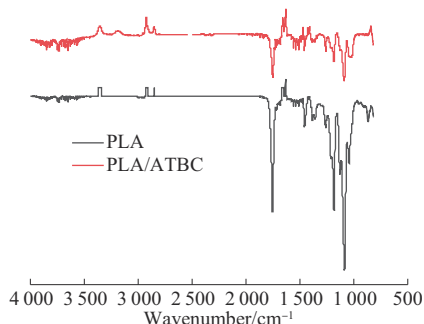


图1 PLA 及 PLA/ATBC 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PLA and PLA/ATBC

之间未发生化学反应。

### 2.2 ATBC 对 PLA 流变性能的影响

以 ATBC 质量分数分别为 0%,2.5%,5%,7.5% 的比例加入到 PLA 混合,测得转矩流变曲线如图 2 所示。

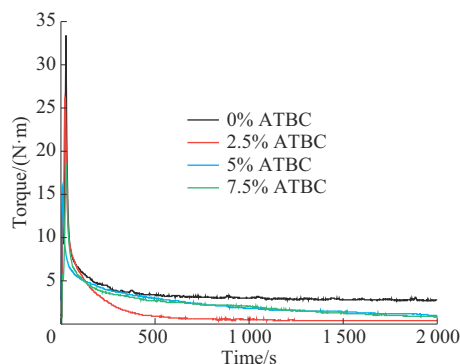


图2 不同ATBC质量分数的PLA/ATBC流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of PLA/ATBC with different ATBC mass fraction

由图 2 看出,随着 PLA/ATBC 体系被压缩和加热,扭矩迅速增加,达到最高点后,扭矩迅速下降,随后缓慢到达平衡。由转矩流变曲线来看,当 ATBC 质量分数为 2.5% 时,PLA/ATBC 达到平衡扭矩时间短,同时平衡扭矩最小,当 ATBC 含量进一步增加时,扭矩下降速率明显变慢,到达平衡扭矩时间明显增长,同时平衡扭矩开始增大,但仍低于纯 PLA。

以上结果表明,ATBC 质量分数为 2.5% 时,PLA/ATBC 流动性能最好,加工性能最佳。适量添加 ATBC 能够降低 PLA 分子链间的相互作用,使得分子链更容易运动,从而提升 PLA 流动性。然而,随着 ATBC 含量的进一步增加,过多的 ATBC 分子可能引入新的分子间作用或缠结,这反而抑制了 PLA 分子链的运动,导致流动性降低。从熔体黏度看,ATBC 的加入确实能够降低 PLA 的熔体黏度,从而改善 PLA 的流动性。但是,当 ATBC 的添加量超过一定阈值时,熔体黏度可能会重新上升,这对流动性产生负面影响。从结晶性能的角度来看,适量的 ATBC 能够促进 PLA 的结晶过程,这对改善 PLA 加工性能是有益的。但是,如果 ATBC 的添加量过多,它可能会抑制 PLA 的结晶,进而影响 PLA 熔体流动性。从相分离现象看,随着 ATBC 含量的进一步增加,PLA 与 ATBC 在熔体中可能出现分布不均的情况,即相分离现象。这种不均匀的分布会破坏 PLA 的连续性,导致 PLA 流动性下降。

### 2.3 ATBC对PLA拉伸性能的影响

不同ATBC含量的PLA/ATBC断裂伸长率如图3所示。由图3看出,当ATBC的质量分数为0%,2.5%,5%,7.5%时,PLA/ATBC的断裂伸长率分别为11.9%,11.5%,10.4%,8.4%,呈明显下降的趋势。ATBC质量分数为7.5%时,PLA/ATBC的断裂伸长率为8.4%,相比纯PLA下降了29.4%。由此可见,ATBC对PLA的断裂伸长率有负面影响。

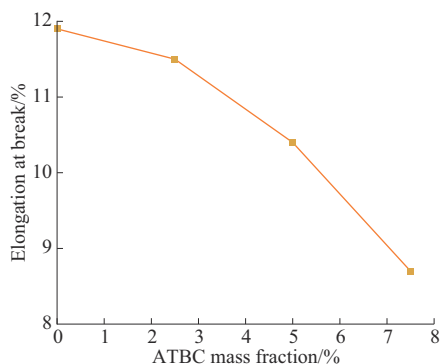


图3 不同ATBC质量分数的PLA/ATBC断裂伸长率

Fig. 3 Elongation at break of PLA/ATBC with different ATBC mass fraction

不同ATBC含量的PLA/ATBC拉伸强度如图4所示。由图4看出,当ATBC的质量分数为0%,2.5%,5%,7.5%时,PLA/ATBC的拉伸强度分别为55.9,51.2,50.1,44.1 MPa。当ATBC质量分数为5%时,PLA/ATBC的拉伸强度为50.1 MPa,比纯PLA拉伸强度下降了10.4%。由此可见,ATBC对PLA的拉伸强度有负面影响。究其原因,ATBC小分子能够插入PLA的聚合物分子链中,从而降低了PLA大分子链间的相互作用力,使得PLA分子链在受到外部应力时更易于滑移和位移,进而降低了材料的拉伸强度。

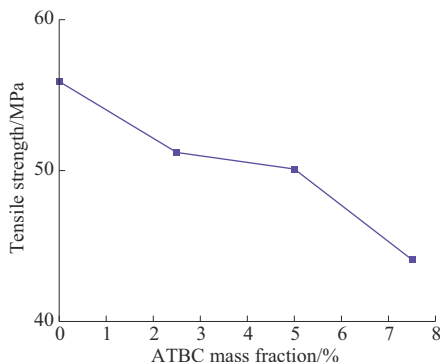


图4 不同ATBC质量分数的PLA/ATBC拉伸强度

Fig. 4 Tensile strength of PLA/ATBC with different ATBC mass fraction

### 2.4 ATBC对PLA冲击性能的影响

不同ATBC含量的PLA/ATBC冲击强度如图5

所示。由图5看出,当ATBC的质量分数为0%,2.5%,5%,7.5%时,PLA/ATBC的冲击强度分别为16.1,27.5,30.1,13.6 kJ/m<sup>2</sup>。在ATBC质量分数为5%时,冲击强度达到最大,为30.1 kJ/m<sup>2</sup>,比纯PLA提高了87%,但是随着ATBC组分含量继续增加,冲击强度迅速下降。由此可见,少量ATBC的加入可以提高PLA的冲击性能,过量ATBC反而严重削弱了PLA的冲击性能。这种现象可以从以下几个方面进行分析:①初始时,少量ATBC的加入,小分子会插入到PLA的大分子链之间,使得PLA大分子链间距增大,削弱了分子链间的相互作用力,因此当材料受到冲击时相比纯PLA材料能够更容易地发生弹性形变,从而更好地吸收冲击能量,提高冲击强度。然而,当ATBC的质量分数超过一定阈值时,过多的ATBC分子会过度削弱大分子链间的相互作用力,导致PLA分子链间的连接变得过于松散脆弱,当受到外力冲击时,无法有效地传递能量和分散应力,因此冲击强度开始降低。②随着ATBC含量的增加,PLA的结晶能力有所增强。适量的结晶可以提高材料对冲击能量的吸收,有助于增加冲击强度。但是,当ATBC含量过高时,过度的结晶可能导致材料变脆,无法抵御冲击能量,反而降低了冲击强度。③适量的ATBC可以增加PLA的韧性,进而提高冲击强度。但是,当ATBC含量超过一定范围时,可能会出现“反增塑”效应<sup>[15]</sup>,即过多的ATBC会导致材料变硬、变脆,从而降低冲击强度。④ATBC与PLA之间的相容性以及ATBC在PLA中的分散性对材料的性能有着重要影响。适量的ATBC能够与PLA形成良好的相容性,也容易在PLA中分散均匀,从而提高材料的冲击强度。但是,当ATBC含量过高时,可能会导致相容性和分散性变差,形成相分离或团聚现象,从而降低材料的冲击强度。

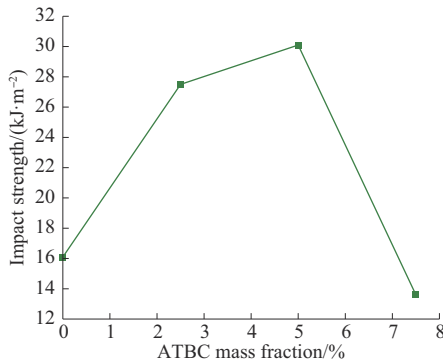


图5 不同ATBC质量分数的PLA/ATBC冲击强度

Fig. 5 Impact strength of PLA/ATBC with different ATBC mass fraction

综上所述,在利用ATBC增韧PLA时,需要严格控制ATBC的添加量,以获得最佳的冲击性能提升效果。

## 2.5 ATBC与增韧剂BP-2对PLA改性效果对比

当ATBC质量分数为5%时,改性PLA的冲击性能得到显著提升。为了进一步验证ATBC对PLA的增韧效果,采用增韧剂BP-2作为改性材料,在相同添加量(质量分数5%)下制备PLA/BP-2,测试了PLA/ATBC和PLA/BP-2的冲击强度、断裂伸长率和拉伸强度,结果见表1。由表1看出,PLA/ATBC的力学性能高于PLA/BP-2,其中PLA/ATBC的冲击强度比PLA/BP-2提高了79.2%,这说明ATBC可显著提升PLA的冲击性能。

表1 PLA/ATBC与PLA/BP-2的力学性能对比  
Tab. 1 Mechanical properties comparison between PLA/ATBC and PLA/BP-2

| Samples  | Impact strength/<br>(kJ·m <sup>-2</sup> ) | Elongation at<br>break/% | Tensile<br>strength/MPa |
|----------|-------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| PLA/ATBC | 30.1                                      | 10.4                     | 50.1                    |
| PLA/BP-2 | 16.8                                      | 9.3                      | 43.4                    |

## 3 结论

(1)适量ATBC的加入可以提升PLA的加工性能和冲击性能,但ATBC加入过多反而对PLA的加工性能和冲击性能产生不利影响。另外,ATBC降低了PLA的拉伸性能。

(2)当ATBC质量分数为5%时,可使PLA/ATBC冲击强度达到最大,为30.1 kJ/m<sup>2</sup>,比纯PLA提高了87%。

(3)与增韧剂BP-2相比,ATBC具备较好的增韧性能。

## 参考文献

- 王正岩,郝章来.聚乳酸的生产和应用及市场前景[J].化工新型材料,2003,31(7):40-41,43.  
WANG Zhengyan, HAO Zhanglai. Production and application of polylactic acid and its market prospects[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(7):40-41, 43.
- 杨菊香,曾莎,贾园,等.聚乳酸改性及其应用进展[J].塑料,2020,49(5):102-107.  
YANG Juxiang, ZENG Sha, JIA Yuan, et al. Progress in modification of polylactic acid and its application[J]. Plastics, 2020, 49(5): 102-107.
- 王晓珂,冯冰涛,殷茂峰,等.增韧改性聚乳酸基生物降解材料研究进展[J].塑料科技,2023,51(12):88-93.  
WANG Xiaoke, FENG Bingtao, YIN Maofeng, et al. Research progress in toughening modified polylactic acid based biodegradable materials[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(12): 88-93.
- 孙静,李剑,李娟,等.聚乳酸增韧改性研究进展[J].塑料科技,2023,51(4):93-97.  
SUN Jing, LI Jian, LI Juan, et al. Research Progress on toughening modification of poly(lactic acid)[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(4):93-97.
- 张丽. PLA的增韧改性[D]. 长春:吉林建筑大学,2023.  
ZHANG Li. Toughening modification of PLA[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2023.
- 曹雪波,王远亮,潘君,等.马来酸酐改性聚乳酸的力学性能研究[J].高分子材料科学与工程,2002,18(1):115-118.  
CAO Xuebo, WANG Yuanliang, PAN Jun, et al. The change in mechanical properties of modified polylactide with maleic anhydride[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(1): 115-118.
- ZHANG Xin, LI Yi, HAN Lijing, et al. Improvement in toughness and crystallization of poly(lactic acid) by melt blending with ethylene/methacrylic acid/glycidyl methacrylate terpolymer[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(12):2 498-2 508.
- STOEHR N, BAUDRIT B, HABERSTROH E, et al. Properties and weldability of plasticized polylactic acid films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12). DOI:10.1002/app.40394.
- LIANG Hongyu, HAO Yanping, LIU Sanrong, et al. Thermal, rheological, and mechanical properties of polylactide/poly(diethylene glycol adipate)[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(12):3 487-3 500.
- 陈中碧,徐启贤,翟奕姗,等.聚乳酸/有机磷共混纤维阻燃改性及性能研究[J].合成纤维,2024,53(8):4-11.  
CHEN Zhongbi, XU Qixian, ZHAI Yishan, et al. Study on flame-retardant modification and properties of polylactic acid/organo-phosphorus blend fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2024, 53(8): 4-11.
- ALI W, ALI H, GILLANI S, et al. Polylactic acid synthesis, biodegradability, conversion to microplastics and toxicity: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(3):1 761-1 786.
- 张智力,齐永润,孙元浩,等.基于可降解塑料袋中乙酰柠檬酸三丁酯的迁移规律研究[J].塑料科技,2024,52(6):111-114.  
ZHANG Zhili, QI Yongrun, SUN Yuanhao, et al. Study on migration of acetyl-tributyl citrate in degradable plastic bags[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(6):111-114.
- 曹增文.聚乳酸薄膜结构与性能的研究[D].合肥:中国科学技术大学,2020.  
CAO Zengwen. Investigation of the relationship between structures and properties in poly(lactic acid) film[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- 张小青,张腾,郑素枚.柠檬酸三丁酯改性WF/PLA复合材料的制备及性能[J].塑料,2023,52(5):27-30,35.  
ZHANG Xiaoqing, ZHANG Teng, ZHENG Sumei. Preparation and properties of tributyl citrate modified WF/PLA composite[J]. Plastics, 2023, 52(5):27-30, 35.
- 方治齐.润滑剂对聚氨酯弹性体的反增塑效应[J].高等学校化学学报,1997,18(3):489-491.  
FANG Zhiqi. The antiplastication effect of lubricant on polyurethane elastomers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18(3):489-491.