

PHA/PLA 生物降解共混膜的制备

王建清, 李飞, 金政伟, 刘晓辰, 姚清清

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 采用共混改性方法, 将聚乳酸添加到聚羟基脂肪酸酯中, 以提高材料的力学性能和成膜性能, 制备了生物降解膜。通过对原材料进行黏度测试, 确定共混加工工艺的加工温度为 200 °C, 转速为 20 r/min 时, 共混效果较好。对共混膜进行了力学性能测试和断面结构分析, 得到当 PHA 与 PLA 质量比为 100 : 50 时, 膜的拉伸强度为 30 MPa, 断裂伸长率为 100%, 共混膜的整体性能较佳。土埋降解实验显示共混膜具有一定的降解性能。

关键词: 共混膜; 生物降解; 加工工艺

中图分类号: TB484. 3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)01-0036-04

Preparation of Biodegradable Blended PHA/PLA Film

WANG Jian-qing, LI Fei, JIN Zheng-wei, LIU Xiao-chen, YAO Qing-qing

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Biodegradable film was prepared through adding PLA to PHA using blending method to enhance mechanical property and the film formation ability of PHA. The preferable blending processing technological parameters were determined through viscosity measurement, which were the mixture temperature of 200 °C and the rotational speed of 20 r/min. The mechanical property of blended film was determined by the mechanical testing. The results showed that the film tensile strength can achieve 30 MPa and the breaking elongation ratio 100% when proportion of PHA to PLA is 100 : 50 (W/W). The composting degradation experiment confirmed that the blending film have degradable property.

Key words: blending; biodegradation; processing technology

聚羟基脂肪酸酯(PHA)是细菌在生长失衡的情况下(如 N, P, S, Mg 限制或 O₂ 限制)积累的一种细胞能源和碳源的储存物质^[1], 是具有良好生物相容性和可降解性的聚酯。聚乳酸(PLA)也称聚丙交酯, 是以玉米、小麦、木薯等的淀粉为最初原料, 经过生物发酵产生乳酸, 再将乳酸经人工化学合成而得的生物降解热塑性聚合物^[2]。PHA 和 PLA 具有类似于传统塑料的物化特性, 还具有生物可降解性, 可以作为可降解塑料来替代不可降解的传统塑料, 从而缓解“白色污染”问题^[3]。两者均没有毒性, 可以用于与食品接触的包装中^[4], 其降解产物是 CO₂ 和 H₂O, 且原料可再生, 是一类节约石化资源的可持续发展材料。

笔者采取共混改性的方法, 将韧性大而熔融强度和拉伸强度低、结晶速率慢的 PHA 与脆性大而熔融强度和拉伸强度高、结晶速率快的 PLA 进行共混改性, 以提高薄膜的综合性能^[5]; 并对共混膜进行力学性能测试和断面结构分析; 最后对共混膜进行生物降解性实验。

1 实验

1.1 材料与设备

材料: PHA, 深圳市意可曼生物科技有限公司; PLA, 深圳市光华伟业实业有限公司。设备: 哈普转矩流变仪(附带单螺杆挤出造粒机和挤出吹膜机, 长

收稿日期: 2010-07-14

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD30B02)

作者简介: 王建清(1953—), 男, 湖南益阳市人, 天津科技大学教授、博士生导师, 主要研究方向为包装材料与包装技术等。

径比 25 : 1), 哈普电气技术有限责任公司; 电子万能试验机, RGT-3, 深圳市瑞格尔仪器有限公司; 毛细管流变仪, RH2000, Bohlin Instruments; 扫描电镜: QUANTA200, 荷兰 FEI 公司。

1.2 方法

1.2.1 原材料流变性能测试

分别称取干燥的试样各 15 g, 加入到毛细管直径为 1 mm, 长径比为 16 : 1 的流变仪中, 依次在 170, 180, 190 和 200 °C 的情况下测定材料的流变性能, 实验速率 n 分别设定为 20, 65, 200, 630 和 2 000 r/min。

1.2.2 薄膜的制备

将纯 PHA 和 PLA 以不同的共混比例共混挤出造粒、吹膜, 工艺见表 1。

表 1 PHA/ PLA 共混薄膜生产工艺参数

Tab.1 The production process parameters of PHA/PLA blended film

	温度/°C				转速 n /(r · min ⁻¹)	牵伸 比
	一区	二区	三区	四区		
一次造粒	175	200	200	175	20	—
二次造粒	170	175	175	170	20	—
挤出吹膜	150	155	155	150	20	5

1.2.3 薄膜力学性能测试

将冷却干燥后的薄膜在取样机上切成哑铃型样条, 每种配比各取 5 条, 并在 (23 ± 2) °C、相对湿度 50% 条件下平衡 24 h, 测定厚度后按照 GB/T 13022-91 在电子万能试验机上进行测试。

1.2.4 薄膜断面结构分析

将冷却干燥的薄膜切成尺寸为 5 mm × 100 mm 的样条, 然后浸渍于液氮中冷却脆断, 选取平齐的断面用导电胶固定于 T 型台上, 喷金后在扫描电镜下观察薄膜的断面结构和两相界面形态。

1.2.5 薄膜降解实验

参照标准: GB/T 20197-2006 和 GB 19277-2003。采取室内土埋法, 将膜切成 14 cm × 14 cm 的样品, 洗净烘干至恒重后称重, 埋于堆肥土壤表面下 10 cm 处, 堆肥土壤为匹配自然环境取自培育花卉的堆肥土壤, 然后每隔 3 d 定量加水, 保证降解环境潮湿。每隔 10 d, 取出试样, 冲洗干净后, 于 50 °C 烘箱中烘干称重, 计算失重率, 重复实验。

2 结果与讨论

2.1 纯 PLA 和 PHA 流变性能测试

温度对 PLA 和 PHA 材料的黏度影响见图 1, 从

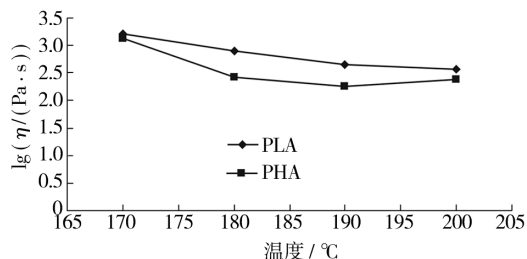


图 1 PLA 和 PHA 的黏度与温度的关系

Fig.1 Relationship between the viscosities of PLA/PHA mixture and temperature

图中可以看到随着温度的升高, PLA 和 PHA 的黏度都在下降, 在 170 °C 和 200 °C 时, 2 种材料的黏度值接近, 近似等黏点。根据黏度相近原则, 为了获得较好的分散效果, 共混两相熔体黏度的比值不可以相差过于悬殊, 如果两相黏度接近相等可以使分散相粒径达到最小值, 分散更为均匀^[6]。所以在 PHA 和 PLA 共混时 170 °C 和 200 °C 时的黏度是理想的共混黏度, 能得到较好的共混效果, 该温度就是 PLA 和 PHA 共混加工应选择的加工温度, 但是 DSC 实验数据显示 PHA 的熔融温度是 200 °C, 而 PLA 的熔融温度是 156 °C。在 170 °C 时 PHA 并没有完全熔融, 大部分处于高弹态, 而 PLA 已经完全熔融处于粘流态, 在这一温度下共混材料将分别处于 2 种物理状态之下, 不利于 2 种材料相互扩散, 均匀混合。而在 200 °C 时 PHA 正好达到熔点也处于粘流态, 2 种材料能够很均匀地混合, 所以 PLA 和 PHA 的共混加工温度选择 200 °C。

转速对 PLA 和 PHA 材料的黏度影响见图 2。从图中可以看到随着螺杆转速的增大, 材料所受的剪切应力增大, 黏度值降低。在 5 个不同的转速情况下, 2 种材料的黏度也出现了 2 个非常接近的点, 即当转速的对数值分别是 1.3 和 3.3 时, 出现了 2 个近似等黏点, 此时对应的转速分别是 20 和 2 000 r/min。但当加工转速达到 2 000 r/min 时, 产生的扭矩很大, 极易损坏共混设备, 所以试验中选择 20 r/min 为共混加工转速。同时较慢的转速也有助于物

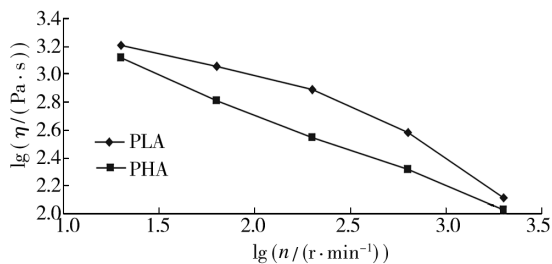


图2 PLA和PHA的黏度与转速的关系

Fig. 2 Relationship between the viscosities of PLA/PHA mixture and rotating speeds

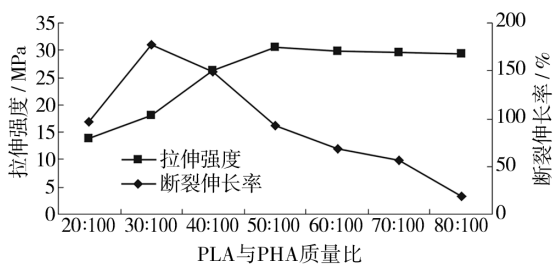


图3 PLA和PHA质量比对膜的力学性能的影响

Fig. 3 Influence of PLA/PHA mass ratio on mechanical properties of the blended film

料共混时能充分受热、熔融。

黏度是液体、拟液体或拟固体物质抗流动的体积特性,即受外力作用而流动时,分子间所呈现的内摩擦或流动内阻力。表观黏度是塑性流体在层流流动时,流体内部阻力的总和。材料共混时的相容性受材料各自表观黏度等因素影响,如果两相表观黏度接近可以使分散更为均匀,为了获得性能优越的均质共混材料,要使材料尽量在等黏度情况下进行共混^[7]。高分子材料的黏度受温度和剪切应力的影响,剪切应力又由材料加工的螺杆转速所决定。

2.2 全降解共混膜力学性能测试

实验中使用的PHA是典型的弹性材料,成膜后断裂伸长率大而拉伸强度和熔融强度低,吹塑成型时很难均匀地吹胀且易破裂,结晶速度慢,冷却时间长,容易粘连(纯PHA膜拉伸强度是14.3 MPa,断裂伸长率是800%)。所以在制备综合性能要求较高的全降解包装薄膜时引入另一种透明度高、拉伸强度和熔融强度高、结晶速度快,但是脆性大、耐撕裂度低、断裂伸长率小的高强度全降解材料PLA,进行共混改性^[8](纯PLA膜拉伸强度为60.7 MPa,断裂伸长率只有8%)。

共混后薄膜的力学性能曲线见图3,从图中可以看到,随着PLA含量的不断增加薄膜的拉伸强度逐渐升高,当PLA与PHA质量比为50:100时拉伸强度达到最大,高于30 MPa,然后随着PLA含量的进一步增加,拉伸强度开始略有下降,但下降趋势平缓。断裂伸长率则是先随着PLA含量的增加而回升,然后又随着PLA含量的进一步增加而开始不断下降。在PLA与PHA质量比为50:100时膜的断裂伸长率大于100%,共混后材料的成膜性能和整体力学性能都优于共混前的纯料薄膜。

2.3 共混膜扫描电镜分析

PLA含量不同时膜的断面SEM图见图4,图4a

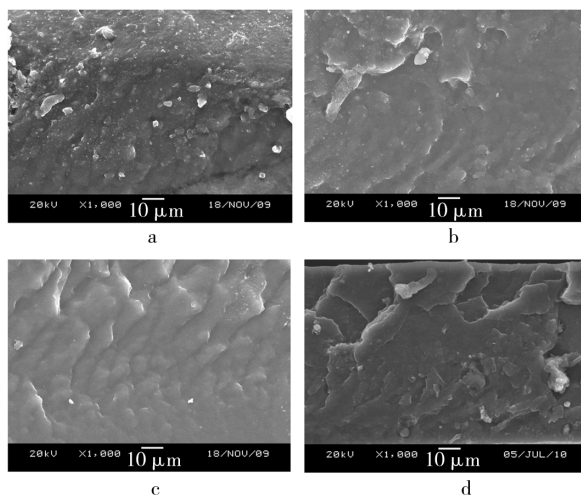


图4 PHA/PLA共混膜断面SEM照片

Fig. 4 SEM images of the PHA/PLA blended film with different contents of PLA

是PLA与PHA质量比为20:100时薄膜的断面SEM图,从图中可以看到白色的PLA颗粒呈典型的“海-岛”结构分布于PHA的连续相中,但由于PLA添加量少,两相剪切分散时连续相PHA很难将作为分散相的PLA均匀分散,而且PLA自身难以连接起来形成连续结构,其高强度体现不出来,不能明显提高整体薄膜的力学强度,此时的拉伸强度只略高于纯PHA膜;而白色的PLA团聚颗粒杂乱地填充在连续相中,又降低了连续相的规整度,破坏了连续相分子间的相互缠绕,导致薄膜断裂伸长率大幅度下降,只有不足100%。图4b是PLA与PHA质量比为30:100时膜的断面SEM图,可以看到,虽然PLA仍然有部分呈不规则颗粒状杂乱地分布在连续相中,但由于PLA含量提高,加大了分散均匀度,且PLA能够

连接起来形成连续结构,图中出现了许多排列整齐的亮色线条,这些线条就是 PLA 形成连续结构后与 PHA 的相分离界面,这些结构上的变化使得薄膜的拉伸强度继续升高^[9]。同时薄膜的规整度下降减弱,连续相分子间的缠绕破坏程度减轻,所以,断裂伸长率开始回升到接近 200%。图 4c 是 PLA 与 PHA 质量比为 50 : 100 时膜的断面 SEM 图,从图中可以看到,深色的连续相中均匀分布着白色的 PLA 连续结构,结构规整、排列整齐,PLA 的高强度能够充分体现出来,所以材料拉伸强度继续增大到 30 MPa;而脆性 PLA 材料的均匀分散又进一步破坏了 PHA 的连续性,导致材料断裂伸长率一直随着 PLA 的增加而下降,此时膜的断裂伸长率为 100%。从图 4d 可以看到当 PLA 与 PHA 质量比为 70 : 100 时在深色的连续相中,又出现了许多白色颗粒状的 PLA 不规则地堆积分布在连续相中,导致材料拉伸强度出现了平缓降低的趋势,断裂伸长率也继续不断下降,此时膜的拉伸强度是 29 MPa,断裂伸长率是 68%。

2.4 共混膜降解实验研究

PHA 与 PLA 质量比为 100 : 50 时共混膜降解失重率随时间变化曲线见图 5,从图中可以看到开始

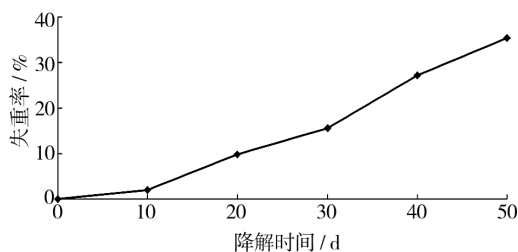


图 5 共混膜的降解失重率

Fig. 5 Degradation weight loss percent of the blended film

降解时,降解速率较慢,降解率较低,随着降解的不断进行,薄膜的降解速率加快,降解率不断增大,到 50 d 时降解率达到 35%,这说明共混膜具有一定的降解性能。

3 结论

实验表明,利用黏度-温度及黏度-转速关系曲线结合 DSC 数据总体确定出了加工温度和加工转速,分别是温度:200 °C,转速:20 r/min。在此条件下进行共混加工能使共混材料混合较为均匀,性能也较为稳定。而通过共混改性方法,将拉伸强度和熔融强

度高、结晶速率快的 PLA 加入到拉伸强度和熔融强度低、结晶速率慢的 PHA 中,大大改善了 PHA 的成膜性能,提高了拉伸强度,改善了薄膜整体性能。当 PLA 与 PHA 质量比为 50 : 100 时能使薄膜的拉伸强度提高到 30 MPa,膜的综合性能有了很大提高。降解实验显示共混膜具有较好的降解性能。

参考文献:

- [1] BYROM D. Polymer Synthesis by Microorganisms: Technology and Economics[J]. *Trend Biotech*, 1987, 5: 246-250.
- [2] 孟志芬. 聚乳酸类材料的性能与应用[J]. *河南职业技术学院学报*, 2004(1): 51-53.
- [3] MADISON L L, HUISMAN G W. Metabolic Engineering of Poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to Plastic [J]. *Microbiol Mol Biol Rev*, 1999, 63: 21-53.
- [4] CONN R E, KOLSTAD J J, BORZELLEAA J F, et al. *Food Chemistry and Toxicology*, 1995, 33(4): 281-283. (余不详)
- [5] 王建清, 符秀科. 全降解聚乳酸薄膜的增塑改性[J]. *包装工程*, 2009, 30(11): 28-30.
- [6] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [7] 王文广, 严一丰. 塑料配方大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [8] 任杰, 杨军, 任天斌. 生物可降解材料聚乳酸结晶行为研究进展[J]. *高分子通报*, 2006(12): 51-56.
- [9] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.