

聚乳酸/柠檬酸三丁酯固-液共混材料的制备与性能研究

张伟, 刘菲

(西安理工大学, 西安 710048)

摘要: 采用双螺杆挤出机液体进料工艺, 制备了聚乳酸/柠檬酸三丁酯(PLA/TBC)固-液共混材料, 表征了其性能。结果表明: 双螺杆挤出机液体进料工艺能够精确控制 TBC 在 PLA 中的质量分数; 傅里叶红外光谱仪微观结构表征了 2877 cm^{-1} 特征峰的出现、羟基伸缩振动峰红移, 证明 TBC 对 PLA 起到了增塑作用; 当 TBC 含量为 16%(质量分数)时共混材料从脆性材料转变为韧性材料; 降解实验显示, 这种共混薄膜在 6 个月内性能基本消失, 轻微受力时薄膜粉碎。

关键词: 聚乳酸; 柠檬酸三丁酯; 固-液共混材料

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)17-0015-04

Preparation and Characterization of Polylactide Acid/Tributyl Citrate Solid-liquid Blend Materials

ZHANG Wei, LIU Fei

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: PLA/TBC solid-liquid blend materials were prepared through liquid feeding process in twin-screw extruder and its performance was characterized. Test results showed that the twin-screw extruder liquid feeding process can precisely control the mass fraction of the PLA in TBC score. 2877 cm^{-1} the characteristic peak and the emergence of —OH telescopic vibrating peaks red-shift was founded in FT-IR spectrometer inspection, which proved that TBC has the plastic role; when TBC content $w=16\%$, its mechanical performance of materials change from brittle into ductile material; through the degradation test, the mechanical properties of PLA/TBC blend materials disappearance within 180 days and the film changes into pieces form by slightly power.

Key words: polylactide acid; tributyl citrate; solid-liquid blend materials

石油基聚合物污染环境, 生物型聚合物得到越来越广泛的使用, 如农用地膜、包装膜等。聚乳酸是一种可生物降解并具有环境友好特性的脂肪族聚酯, 其合成原料的可再生性、生产过程的低污染性, 为聚乳酸提供了优良的开发应用基础^[1], 其物理及化学性能接近传统聚合物, 但是材料性质有缺陷(如质脆、断裂伸长率低等)而限制了其应用范围^[2]。为了提高聚乳酸的韧性, 多采用物理共混或共聚方法^[3]。柠檬酸三丁酯(TBC)是一种环保型增塑剂, 具有与 PLA 相容性好、增塑效果好、耐寒性、耐光性、耐水性等特点^[4], 笔者在保证 PLA 的降解性和安全性的前提下, 选择 TBC 作为增塑剂, 采用双螺杆挤出机液体进料工艺, 制备 PLA/TBC 共混材料并分析其性能。

1 实验

1.1 原料

聚乳酸, 注塑级, 美国 NatureWorks 公司; 柠檬酸三丁酯, 化学纯, 三洞科兴化工有限公司; 二氯甲烷, 化学纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 方法

将聚乳酸经干燥处理后, 添加到 SHJ-35 型平行同向双螺杆挤出机中, 匀速进料 1 min 后, 启动液体恒流泵, 加入柠檬酸三丁酯液体, 使其匀速滴入, 采用熔融共混法, 将挤出的共混材料经过冷水冷却后切割造粒, 干燥后再经过压片, 放入 PYX-250H-A 恒温恒

收稿日期: 2012-06-08

作者简介: 张伟(1968—), 男, 西安人, 西安理工大学工程师, 主要研究方向为包装材料。

湿箱中备用。采用正交实验,对恒流泵匀速加入法最优条件进行选择,实验结果见表1。当螺杆转速为90

表1 恒流泵匀速加入法正交试验

Tab.1 Orthogonal experiments with even feeding rate by constant flow pump

水平	因素		
	螺杆转速 $/(r \cdot \min^{-1})$	喂料速度 $/(r \cdot \min^{-1})$	恒流泵转速 $/(r \cdot \min^{-1})$
1	70~80	20	5.5
2	80~90	25	6.0
3	90~100	30	6.5
4	100~110	35	7.0

~100 r/min,喂料速度 30 r/min,恒流泵转速 6.5 r/min时,精确控制 TBC 在 PLA 中的质量分数 $w = 16\%$ 。

1.3 PLA/TBC 共混物表征方法

1) FT-IR 测定。将溶于二氯甲烷的改性 PLA 片材溶液涂于溴化钾(KBr)试片上,待二氯甲烷完全挥发后使用 FTIR-8400S 傅里叶红外光谱仪进行测试。

2) 力学性能测定。使用标准切刀冲裁成哑铃形试样条,并对试样条进行预处理,即温度 20℃、湿度 65%条件下放置 4 h 后方可试验,选用 UTM 4104 型电子拉伸试验机,实验速度 50 mm/min,参考 GB/T 13022-1991 对试样进行测试。

1.4 PLA/TBC 共混物降解表征方法

1) 吸湿实验。将试样裁切成 3 cm×3 cm 薄片,称重得干膜质量,放置在 PYX-250-A 型恒温恒培养箱中,模拟袋内环境情况,设定温度 20℃,相对湿度 85%,记录试样质量,计算试样的失重率。

2) 力学性能测试。将试样裁切成标准哑铃形状的试样,放置在 PYX-250-A 型恒温恒湿培养箱中,模拟袋内环境情况,设定温度 20℃,相对湿度 85%,记录试样质量,每隔 30 d 测定试样的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 PLA/TBC 共混材料的 FT-IR 分析

纯 PLA 与 PLA/TBC 共混材料的红外光谱对比见图1,出现了 2877 cm^{-1} 特征峰,它是 TBC 结构中的 CH_2 的伸缩振动峰,且含量较大,表明 TBC 分子已经分散于 PLA 分子链之间。纯 PLA 的 OH 特征

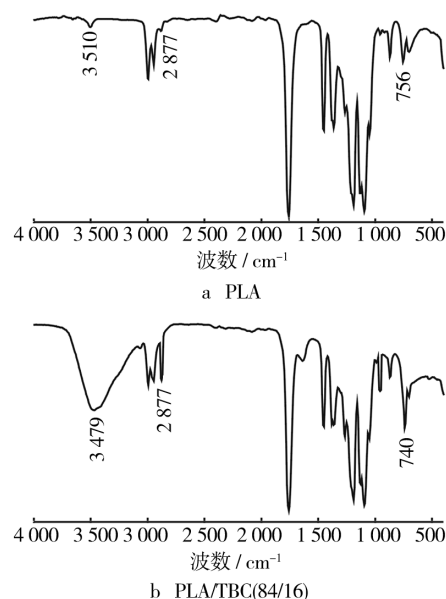


图1 PLA 和 TBC 质量分数为 16% 的 PLA/TBC 共混体系红外谱对比

Fig. 1 Contrast on FT-IR spectra of PLA and PLA/TBC blending system of 16% TBC

峰为 3510 cm^{-1} ,共混材料的 OH 特征峰为 3479 cm^{-1} ,波数红移、峰形变宽^[5],说明共混材料中形成了氢键。氢键的形成是由于加入了增塑剂,分子链滑移,减弱了分子间作用力,波数红移。另外,TBC 的加入使纯 PLA 谱图中 756 cm^{-1} 特征峰红移到峰值 740 cm^{-1} ,756 cm^{-1} 表征纯 PLA 的晶相谱带,说明 TBC 充分作用于 PLA 的分子链间,降低了结晶区的结晶度,从而发生红移现象;同时熔融共混塑化过程中,由于螺杆的剪切力作用,使 PLA 的结晶度产生一定的下降^[6],故 TBC 对 PLA 起到了增塑作用。

2.2 PLA/TBC 共混材料的力学性能分析

TBC 质量分数为 10%,16% 的共混材料的应力-应变曲线见图2,a 曲线表示材料硬而脆,应力 51.55 MPa、应变 0.0171,发生脆性断裂,无屈服应力;b 曲线表示材料硬而韧,出现塑性变形,发生了由脆性断裂向韧性断裂的转变过程,产生屈服应力,屈服强度 15.81 MPa,应力 19.5 MPa,应变 1.955,表现出共混材料具有韧性材料的性能。

不同含量 TBC 对 PLA/TBC 共混体系断裂伸长率和拉伸强度的影响曲线见图3,当 TBC 质量分数低于 13% 时,共混材料发生的是一种高模量、小变形的脆性断裂。断裂是在材料屈服之前发生的,形变主要是由于 PLA 分子链中的键长、键角变化引起的。当

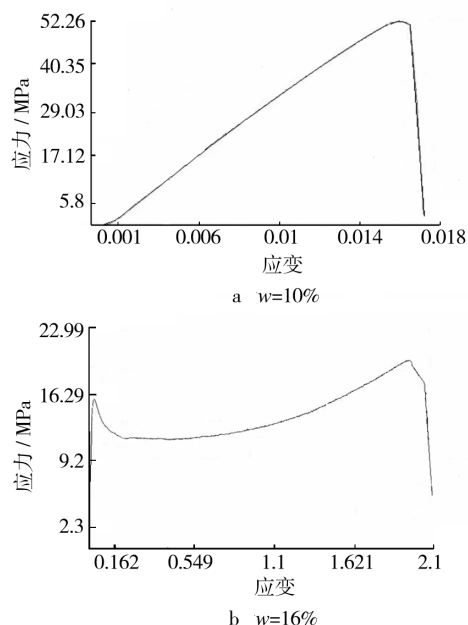
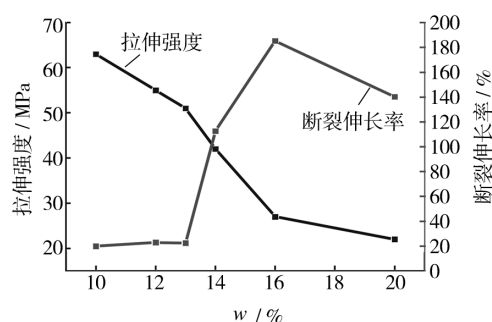


图2 PLA/TBC 材料的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress and strain curves of PLA /TBC materials

图3 TBC 质量分数对 PLA/TBC 共混体系
断裂伸长率和拉伸强度的影响Fig. 3 Effect of TBC content on elongation at break and
tensile strength of PLA/TBC blending system

TBC 含量大于 13% 时,增塑剂的作用发生了由量变到质变的变化,PLA/TBC 材料的屈服强度明显下降,当外力作用时,材料首先发生屈服,通过链段运动及时平衡外力的作用,体系显示出高弹形变的韧性。将液体增塑剂 TBC 加入到 PLA 机体中,在一定程度上改善了 PLA 的力学性能,扩展了 TBC 的应用范围。

2.3 降解性能分析

PLA 和 TBC(质量分数为 16%)共混材料的吸湿率与时间的关系曲线见图 4。聚乳酸的降解主要包括吸水、酯键的断裂等过程^[7]。随着时间延长,2 种

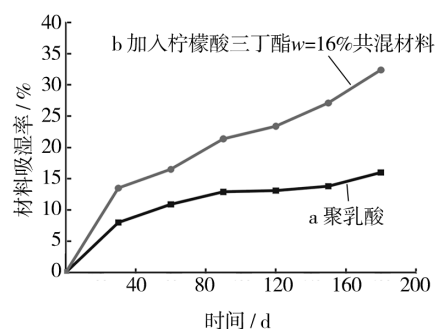
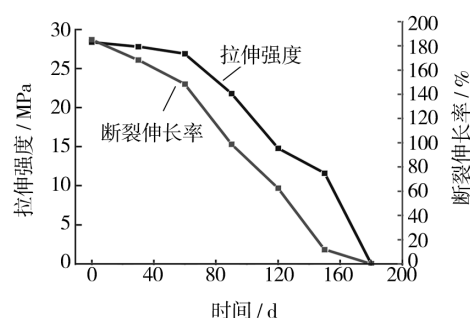


图4 薄膜吸湿率和时间关系曲线

Fig. 4 Plots of moisture absorption and time

试样的吸湿率逐渐增大。说明纯 PLA 分子链中含有大量的酯键,具有一定的疏水性,因此纯 PLA 材料的曲线相对平缓。而加入 TBC($w=16\%$)的材料,由于 TBC 的作用,PLA 分子间作用力减小,增加了 PLA 分子的自由空间体积,材料中羟基含量增加,与水分子形成氢键,亲水能力变强^[8],因此 PLA/TBC 共混材料的吸湿性增强。

TBC($w=16\%$)的共混材料每隔 30 d 测得的拉伸强度和断裂伸长率见图 5。显然,薄膜的拉伸强度

图5 PLA84TBC16 的时间与
拉伸强度、断裂伸长率的关系曲线Fig. 5 Curves of time and tensile strength,
elongation at break of PLA₈₄TBC₁₆

和断裂伸长率随时间的增加均呈下降趋势。说明该材料随着时间延长,吸湿率增加,表明酯基发生断裂,分子链发生断裂,力学性能逐渐下降,且在 180 d 内,拉伸强度和断裂伸长率逐渐为 0,即材料已降解,宏观表现为轻微受力时薄膜呈粉碎形态。

3 结论

1) 采用双螺杆挤出机液体进料工艺制备 PLA/

TBC 共混材料,恒流泵匀速加入 TBC($w=16\%$)的参数设置为:螺杆转速 $90\sim 100\text{ r/min}$,喂料速度 30 r/min ,恒流泵转速 6.5 r/min 。

2) 当 TBC 质量分数为 $w=16\%$ 时,PLA/TBC 共混材料的性能表现最佳,红外光谱图表明 TBC 对 PLA 起到了增塑作用。在 6 个月(180 d)内,这种共混材料薄膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐为 0,材料已降解,宏观表现为轻微受力时薄膜呈粉碎形态。

参考文献:

- [1] 张敏,崔春娜,宋洁,等. 聚乳酸降解的影响因素和降解机理的分析[J]. 包装工程,2008,29(8):16—18.
ZHANG Min,CUI Chun-na,SONG Jie,et al. Analysis of the Factors Influencing Degradability and Degradation Mechanism of Polylactic Acid[J]. Packaging Engineering,2008,29(8):16—18.
 - [2] BELBACHIR S,AYOUB G,MASCHKE U,et al. Modelling of Photodegradation Effect on Elastic-viscoplastic Behavior of Amorphous Polylactic Acid Films[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids,2010(58):241—255.
 - [3] JUNG Yu-Kyung,LEE Sang-Yup. Efficient Production of Polylactic Acid and its Copolymers by Metabolically Engineered Escherichia Coli[J]. Journal of Biotechnology,2011(151):94—101.
 - [4] 尹静波,鲁晓春,曹燕琳,等. 柠檬酸酯增塑改性聚乳酸[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(1):151—154.
YIN Jing-bo,LU Xiao-chun,CAO Yan-lin,et al. Preparation and Characterization of Plasticized Poly(Lactic Acid):Citrate Esters as Plasticizers[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2008,24(1):151—154.
 - [5] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2008.
HE Ping-sheng. Mechanical Properties of Polymers[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China,2008.
 - [6] 朱为宏,杨雪艳,李晶,等. 有机波谱及性能分析法[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
ZHU Wei-hong,YANG Xue-yan,LI Jing,et al. Organic Spectroscopy and Performance Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
 - [7] CHU C C. The Effect of pH on the in Vitro Degradation of Poly (poly-colide lactide) Copolymer Absorbable Sutures[J]. Biomed Mater Res,1982,16(2):117.
 - [8] 王华林,盛敏刚,翟林峰,等. 聚乳酸/聚乙烯醇共混膜的亲水性与降解性能研究[J]. 生物医学工程学杂志,2008,25(1):139—142.
WANG Hua-lin,SHENG Min-gang,ZHAI Lin-feng,et al. Study on Hydrophilicity and Degradability of Polyvinyl Alcohol/Polylactic Acid Blend Film[J]. Journal of Biomedical Engineering,2008,25(1):139—142.
-
- (上接第 9 页)
- [6] SHIH Ing-Lung,SHEN Ming-Haw,VAN Yi-Tsong. Microbial Synthesis of Poly(ϵ -lysine) and Its Various Applications [J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 1148—1159.
 - [7] ARAUZ Luciana Juncioni de,JOZALA Angela Faustino,MAZZOLA Priscila Gava,et al. Nisin Biotechnological Production and Application:A Review[J]. Trends in Food Science & Technology,2009,20:146—154.
 - [8] SEYDIM A C,SARIKUS G. Antimicrobial Activity of Whey Protein Based Edible Films Incorporated with Oregano,Rosemary and Garlic Essential oils[J]. Food Research International,2006,39:639—644.
 - [9] ZINOVIADOU Kyriaki G,PKOUTSOUMANIS Konstantinos,BILIADERIS Costas G. Physical and Thermomechanical Properties of Whey Protein Isolate Films Containing Antimicrobials and Their Effect against Spoilage Flora of Fresh Beef [J]. Food Hydrocolloids, 2010,24:49—59.
 - [10] 黄利强,王洪江,周睿. 乳清蛋白膜对花生氧化酸败抑制效果的研究[J]. 包装工程,2011,32(15):5—8.
HUANG Li-qiang,WANG Hong-jiang,ZHOU Rui. Effect of Whey Protein Coating on Oxidative Rancidity of Peanut[J]. Packaging Engineering,2011,32(15):5—8.
 - [11] 李述刚,刘莉如. OHAA 涂膜保鲜剂对鸡蛋保鲜效果研究[J]. 食品研究与开发,2011,32(5):146—150.
LI Shu-gang,LIU Li-ru. Study of the Fresh-keeping Effect of OHAA Preservative Coating on Eggs[J]. 2011, 32(5):146—150.