

<http://pmse.scu.edu.cn>

具有柔性的结晶性聚(L-乳酸)/聚衣康酸丁二醇酯共混薄膜的制备及力学和热学性能

刘 博, 胡 健, 白佳鑫, 张小羽, 孙 滔, 陈倩茹, 云雪艳, 董同力嘎

(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:合成了聚衣康酸丁二醇酯共聚物(PBI), 并与聚乳酸(PLLA)共混制备了PLLA/PBI共混薄膜。通过广角X射线衍射仪和差示扫描量热仪测试了薄膜的结晶性能。研究表明, PBI的加入促进了PLLA晶型的转变, 且PLLA的结晶速率加快。采用拉力试验机对薄膜的力学性能进行测试, 结果表明, 相比于PLLA薄膜, PLLA/PBI薄膜的柔顺性大幅度提高。当PBI的质量分数为15%时, PLLA/PBI薄膜的断裂伸长率达到371.8%。当薄膜的结晶度达到33.9%时, 薄膜仍具有良好的柔韧性。PLLA/PBI经等温结晶后, 其强度增加, 薄膜具备较好的柔顺性。PBI质量分数为20%时, PLLA的断裂伸长率仍可达到50%以上。

关键词:聚(L-乳酸); 聚衣康酸丁二醇酯; 结晶

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)06-000

聚(L-乳酸)(PLLA)是一种可生物降解的脂肪族聚酯, 为最有前途的石油基替代品。PLLA具有高模量和高拉伸强度, 可以使用常规的加工方法进行加工^[1,2]。作为食品包装材料, PLLA最大的优势在于透明度高、气体透过量大。然而, 作为包装材料时, 还存在一些不能满足软包装材料的要求, 比如抗冲击性低、缺乏延展性, 其断裂伸长率通常在2%~15%之间。PLLA是一种半结晶聚合物, 结晶速率慢, 这一缺陷极大限制了其在工业化生产加工中的应用。而且, PLLA的形状稳定性较差, 其玻璃化转变温度(T_g)较低, 约为60℃, 故高温耐受性也较差^[3]。而且结晶后的PLLA脆性更高, 对较强的机械力极其不耐受。近年来, 关于聚乳酸增韧的研究十分活跃^[4]。将PLLA与聚乙二醇(PEG)共聚可得到PLLA-PEG-PLLA三嵌段共聚物, 并通过热压制成薄膜, 薄膜的断裂伸长率最高可达600%^[5]。将PLLA与弹性体聚酯氨酯(PEU)共混, 仅少量的PEU就能使PLLA的柔韧性得到极大改善, 抗冲击强度也显著提高, 而PLLA的其他优良性能并未受到影响^[6]。将多元醇植物油(HM-10100)和L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯(LDI)与PLLA密炼共混并加入少量

过氧化二异丙苯(DCP), 共混物的断裂伸长率可达45.7%^[7]。乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)也可作为聚乳酸/淀粉共混膜的增韧剂, 添加20% ATBC时, 复合膜拥有最佳性能^[8]。将PLLA与聚己内酯(PCL)共聚制备不同比例的PLLA-r-PCL无规共聚物, 当PCL比例为30%时, 薄膜的断裂伸长率达到611%^[9]。

生物基聚酯被认为是最具潜力的石油基材料替代品。生物基脂肪族单体主要来源于生物质, 如淀粉、纤维素和植物油^[10]。衣康酸(IA)是一种通过发酵产生的二羧酸, 已经广泛应用于高分子聚合物领域^[11]。衣康酸分子内含有2个羧基和1个C=C双键, 化学性质活泼, 可以与醇发生酯化反应, 生成聚酯^[12]。1,4-丁二醇(BDO)是一种二元醇, 广泛应用于化工、纺织、医药、化妆品等行业^[13]。目前有研究表明, 可以通过赤藓糖醇全细胞催化生产BDO^[14]。不饱和二元羧酸与二元醇通过脱水缩合可形成聚酯, 通常用作增塑剂、稳定剂等。不饱和聚酯的不饱和键可在高温下断裂, 发生交联; 或在不饱和键上引入其他功能基团, 赋予聚酯新的性能^[15]。

本文选用具有C=C的衣康酸合成聚酯, 因为在高温加工后C=C会发生交联, 形成互穿网络结构。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0138

收稿日期: 2021-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21965026); 内蒙古自治区科技计划(2021GG337)

通讯联系人: 董同力嘎, 主要从事高分子材料、食品安全控制技术研究, E-mail: dongtlg@163.com

本实验首先将衣康酸与1,4-丁二醇进行脱水缩合形成聚衣康酸丁二醇酯,再将聚酯与PLLA以不同比例共混制备薄膜。研究聚衣康酸丁二醇酯的添加量对PLLA薄膜力学性能、热学性能和结晶速率的影响;以及添加聚衣康酸丁二醇酯的薄膜等温结晶后的力学性能。聚衣康酸丁二醇酯是一种具有不饱和键的柔性物质,将其与聚乳酸共混后不仅可以改善聚乳酸的力学性能,不饱和键的存在还可赋予薄膜后续加工的可能。同时,聚衣康酸丁二醇酯是生物基聚酯,可完全生物降解。

1 实验部分

1.1 原材料

1,4-丁二醇(BDO):99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;衣康酸(IA): $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚左旋乳酸(PLLA):4032D, NatureWorks, 美国;氯仿:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 聚衣康酸丁二醇酯(PBI)的制备

将BDO与IA按摩尔比1:1加入三口烧瓶中,三口烧瓶的第1个口使用聚四氟T型三通活塞密封,活塞一端使用硬质硅胶管连接橡胶气袋,另一端连接 N_2 气罐;三口烧瓶的第2个口用两通活塞密封,连接一个锥形瓶作为水汽收集装置,再与真空泵相连;三口烧瓶的第3个口用空心塞密封。将三口烧瓶密封, N_2 置换气体3~5次,之后将三口烧瓶放置在油浴锅中,于150℃加热搅拌6 h,并抽真空。

1.3 薄膜的制备

称取PLLA与PBI共3 g,溶于80 mL氯仿中。PBI质量为PLLA与PBI总质量的5%,10%,15%和20%(样品分别命名为PLLA/PBI5, PLLA/PBI10, PLLA/PBI15和PLLA/PBI20),待充分溶解后,将溶液倒在水平放置的玻璃板上,置于通风橱中干燥,待氯仿完全挥发后,揭下薄膜,置于真空干燥箱中,干燥30 d以上,作为测试薄膜备用。

将干燥15 d的薄膜置于90℃的烘箱中等温结晶12 h备用,薄膜分别记为PLLA/PBI5c, PLLA/PBI10c, PLLA/PBI15c和PLLA/PBI20c。

1.4 测试与表征

1.4.1 广角X射线衍射(WAXD)分析:使用荷兰飞利浦PW1830型衍射仪进行广角X射线测试。测试条件为Cu靶, $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154$ nm),电流30 mA,加速电压30 kV,扫描范围为 $5^\circ \sim 45^\circ$,扫描速度2

($^\circ$)/min。

1.4.2 差示扫描量热分析(DSC):使用美国TA公司的DSC-Q20型仪器测试薄膜热学性能。首先制备测试样品,称取8~10 mg的薄膜放置在铝盘中密封。测试全程用 N_2 作为保护气体,气体流量为50 mL/min。

(1)非等温结晶测试:以10℃/min的速率,从-50℃升温至200℃,然后以同样的速率降温至-50℃,最后再升温至200℃。从DSC曲线中可直接观察到玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)以及冷结晶温度(T_{cc})等参数;冷结晶焓(ΔH_{cc})和熔融焓(ΔH_m)可以根据对应的峰面积计算得出。结晶度(X_c)根据式(1)计算得出(PLLA的 $\Delta H_0=93.6$ J/g)^[5]

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0} \quad (1)$$

(2)等温结晶测试:将样品首先在200℃保温1 min,然后以100℃/min的速率迅速降温至80℃,90℃和100℃分别进行等温结晶,等温结晶时间分别为1 h,2 h和3 h。

1.4.3 拉伸性能测试:使用蓝光公司的LW-EC型智能电子拉力试验机设定薄膜力学性能。首先,将样品制成5 mm×30 cm的样条,测试时,拉伸速度为10 mm/min,仪器测试后直接可得到屈服强度、断裂伸长率,弹性模量可以通过应力-应变曲线计算获得。

1.4.4 断裂面形态表征:采用日本日立公司TM400型扫描电镜(SEM)观察样品拉伸断裂面的形态。将拉伸测试后的样品剪切,用导电胶黏附于样品台上,使断裂面朝上且垂直于样品台,测试加速电压为10 kV。

2 结果与讨论

2.1 广角X射线衍射分析

由WAXD可以看出样品的结晶形态。PLLA熔融结晶会产生2种不同的晶型—— α 型和 α' 型^[16]。Fig.1(A)为未结晶薄膜的WAXD衍射图谱。从图中可以看出,未结晶的PLLA和PLLA/PBI20薄膜完全处于无定形态,无明显衍射峰出现。但是,PLLA/PBI5, PLLA/PBI10和PLLA/PBI15薄膜大约在 16.7° 出现了1个小而尖的衍射峰,说明这3种薄膜中有少量PLLA结晶。Fig.1(B)为等温结晶薄膜的WAXD衍射图谱,由图可以看出,PLLAc薄膜在 16.8° 的位置出现1个强反射峰,在 19.1° 的位置出现1个特征

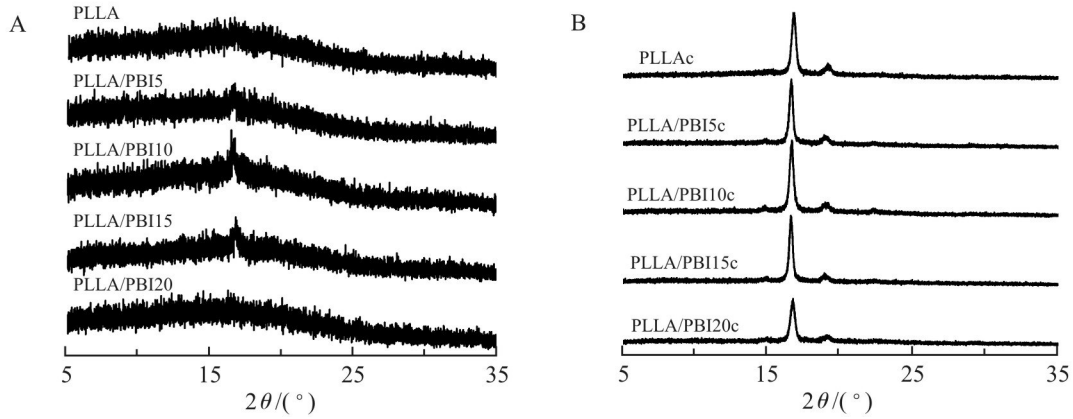


Fig.1 WAXD patterns of PLLA and PLLA/PBI films
(A):uncrystallized PLLA and PLLA/PBI films; (B):crystallized PLLA and PLLA/PBI films

衍射峰,说明薄膜充分结晶,且晶型为 α' 型^[17]。随着PBI的加入,衍射峰的位置逐渐向左移动,在PLL A/PBI15c的薄膜中,2个峰迁移到了 16.5° 和 18.9° 的位置,在所有薄膜中迁移现象最明显。有研究表明, α' 晶型在加热的过程会转变为 α 晶型^[5],故而这种现象的出现表明, α' 晶型有向 α 晶型转移的趋势^[5, 17]。然而当PBI的质量分数增大到20%时,衍射峰的位置又回到了与PLLAc相同的位置。同时,PLL A/PBI5c与PLL A/PBI10c的薄膜在 14.8° 的位置出现了较小的衍射峰,证明了 α 晶型的存在。

2.2 非等温结晶行为

用DSC观察共混薄膜的热学行为。Fig.2为未结晶薄膜与等温结晶薄膜的DSC曲线图, Fig.2(A)和Fig.2(D)分别为未结晶薄膜与等温结晶薄膜第1次升温曲线图; Fig.2(B)和Fig.2(E)分别为未结晶薄

膜与等温结晶薄膜第1次降温曲线图, Fig.2(C)和Fig.2(F)分别为未结晶薄膜与等温结晶薄膜第2次升温曲线图。相关热学参数列于Tab.1。薄膜的性能主要从DSC测试的第1次升温曲线中观察分析。由Tab.1可知,未结晶的PLLA薄膜的 T_g 为 49.35°C 、 T_{cc} 为 91.31°C 、 T_m 为 168.15°C 。从Fig.2(A)中可以看出, PLLA薄膜在略高于 T_g 的地方出现了较小的热松弛;未结晶PLL A/PBI薄膜的 T_g , T_{cc} 和 T_m 均低于PLLA薄膜。PLL A/PBI15与PLL A/PBI20薄膜的 T_g 为 26°C 左右,比PLLA薄膜的 T_g 低了将近 23°C ,证明PBI的混入使PLLA薄膜在室温下变得更加柔软。PLL A/PBI薄膜的 T_{cc} 比PLLA薄膜的降低了约 $15\sim 20^\circ\text{C}$,这说明PBI的加入还增强了PLLA低温时的结晶能力;随着PBI含量的增加,DSC曲线上的结晶峰逐渐减小,结晶焓(ΔH_{cc})降低,这是由于PBI的

Tab.1 Thermal properties of PLLA and PLLA/PBI films

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLLA	49.35	91.31	21.53	168.15	29.72	8.75
PLL A/PBI5	32.97	77.31	16.24	164.80	28.49	13.78
PLL A/PBI10	32.49	75.44	15.10	163.64	29.57	17.18
PLL A/PBI15	26.01	70.62	1.12	164.31	28.10	33.91
PLL A/PBI20	26.86	70.84	4.93	162.65	26.24	28.46
PLLAc				168.17	35.21	37.62
PLL A/PBI5c				168.14	39.03	43.89
PLL A/PBI10c				166.94	39.34	46.70
PLL A/PBI15c				166.54	37.08	46.61
PLL A/PBI20c				165.87	34.60	46.21

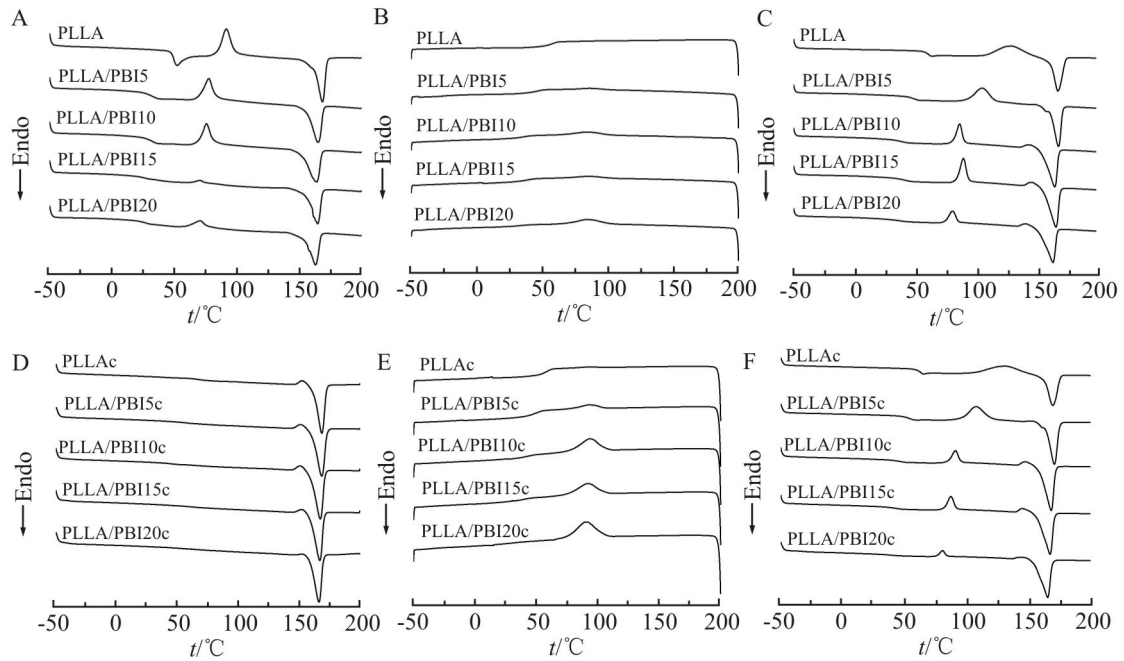


Fig.2 DSC heating scans of PLLA and PLLA/PBI films

(A), (D): the first temperature rise curves of uncrystallized and crystallized PLLA/PBI films;
 (B), (E): the first cooling curves of uncrystallized and crystallized PLLA/PBI films;
 (C), (F): the second temperature rise curves of uncrystallized and crystallized PLLA/PBI films

加入会加快 PLLA 组分的结晶, PBI 相与 PLLA 相表现出良好的相容性。同时, 在 Fig.2(B)中可以看到, 随着 PBI 含量的增加, 在降温过程中逐渐出现了 1 个较小的结晶峰, 结晶的温度与第 1 次升温中冷结晶的温度相近。加入 PBI 后, 薄膜的 T_m 稍有降低, 但并不明显, 说明 PBI 的加入仍旧使薄膜保持着良好的热学性能。

从 Fig.2(D)中可以看出, 等温结晶后的薄膜在第 1 次升温曲线中并未观察到明显的 T_g 和 T_{cc} , 这可以证明, 在升温测试前, 薄膜就已经结晶完全, 这与 WAXD 测试结果相同。但是在 152 °C 左右的时候, 所有薄膜均出现了重结晶的现象, 由此可以确认, 此处是 PLLA 组分的结晶。结晶后的薄膜熔融焓显著增大, 也可以证明薄膜确实已经结晶。与未结晶的薄膜相比, 等温结晶后的薄膜结晶度显著增大, PLLA/PBI5c 薄膜的结晶度高达 43.89%, PLLA 组分结晶后, 链段从无序变为局部有序的晶体结构, 薄膜的柔韧性也会降低, 刚性增强。同样, 在 Fig.2(E) 的降温曲线中观察到了结晶峰, 大约在 90 °C 左右, 很明显这是 PLLA 的结晶峰, 而且随着 PBI 含量的增加, 结晶峰越来越宽, 更容易被观察到, 焓值越来越大, 这同样可以证明 PBI 可以促使 PLLA 在低温下结晶。

综上所述, PLLA/PBI 薄膜的 T_g 比 PLLA 薄膜的明显降低, 这为进一步对 PLLA 薄膜的改性加工提供了可能。等温结晶后薄膜的 PLLA 分子变为有序结构, 结晶度增大, 薄膜的脆性增大。

2.3 等温结晶动力学分析

等温结晶动力学用 Avrami 方程表示

$$1 - X(t) = eXP(-K(t^n)) \quad (2)$$

式中: t ——等温结晶时间; $X(t)$ —— t 时间物质的结晶度; K ——结晶速率常数; n ——Avrami 常数。

经过式(2)推导, 可得

$$t_{1/2} = \ln\left(\frac{2}{K}\right)^{1/n} \quad (3)$$

式中: $t_{1/2}$ ——物质的半结晶时间。

Fig.3 为 PLLA 及 PLLA/PBI 薄膜分别在 80 °C, 90 °C 和 100 °C 熔融等温结晶时的 DSC 曲线, 相应的热学参数汇总于 Tab.2。从图表可知, PLLA 在 80 °C 时并未观察到明显的放热峰, 可能是由于 80 °C 还未达到 PLLA 的结晶温度所导致。随着等温结晶温度的提高, PLLA 的结晶时间大幅度缩短。当加入 PBI 后, PLLA 的结晶速率显著加快, 在相同的温度条件下, PLLA 最多在 15 min 之内即完成结晶。尤其当 PBI 的质量分数增加到 15% 之后, 结晶增速效果明

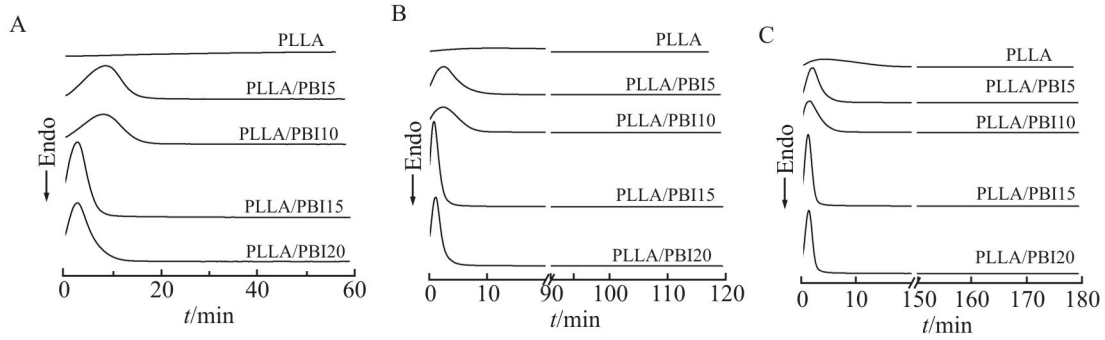


Fig.3 Isothermal melt-crystallization DSC curves of PLLA /PBI films

(A): isothermal crystallization temperature of 80 °C;

(B): isothermal crystallization temperature of 90 °C;

(C): isothermal crystallization temperature of 100 °C

显。甚至 PLLA/PBI15 在 90 °C 的半结晶时间缩短为 1.5 min。PBI 的加入可视为一种成核剂促进 PLLA 结晶, 因为 PBI 作为柔性链段, 会提高 PLLA 分子的运动能力, 使得 PLLA 更容易聚集, 加快 PLLA 的结晶。然而当 PBI 质量分数增大到 20% 时, 结晶速率略微有所下降, 这是由于 PBI 含量过高, 稀释了体系内的 PLLA 链段, 使得 PLLA 难以聚集, 所以结晶度时间延长、结晶速率下降, 随之结晶度也下降。

2.4 力学性能分析

Fig.4 为 PLLA 与 PLLA/PBI 系列薄膜的应力-应变曲线图。根据断裂伸长率、屈服强度计算出弹性模量并汇总于 Tab.3 中。可以通过断裂伸长率来判断材料的柔性及弹性; 弹性模量可以反映材料的抗

变形能力, 其数值越大说明材料越不易变形^[7]。根据图表可知, 纯 PLLA 薄膜的断裂伸长率仅为 14.6%、屈服强度为 38.7 MPa, 表现为脆性断裂、延展性较差。当 PLLA 与 PBI 共混后, 断裂伸长率显著增大, PLLA/PBI15 的断裂伸长率达到 371.8%, 大约为纯 PLLA 薄膜的 25 倍, 说明 PLLA 在与 PBI 共混后, 具有良好的相容性, 分子链具有良好的运动性, 薄膜的柔韧性增强, PBI 的加入对 PLLA 起到了良好的增韧效果。然而, 并非 PBI 添加量越大薄膜的柔韧性就越好。薄膜的断裂伸长率随着 PBI 的增加呈现出先增高后降低的趋势, 当 PBI 的质量分数增加到 20% 时, 断裂伸长率为 342.4%, 相比于 PLLA/15% PBI 的断裂伸长率稍有降低。出现这种情况可能是

Tab.2 Kinetic parameters of isothermal melt-crystallization at 80 °C, 90 °C and 100 °C for PLLA/PBI

Sample	$T/^\circ\text{C}$	n	K	$t_{1/2}/\text{min}$
PLLA	80			
	90	2.62	3.4×10^{-4}	18.40
	100	1.67	3.5×10^{-2}	5.91
PLLA/PBI5	80	2.02	1.2×10^{-2}	7.32
	90	1.93	3.9×10^{-2}	4.41
	100	1.26	2.3×10^{-1}	2.44
PLLA/PBI10	80	2.99	8.4×10^{-4}	9.39
	90	1.25	1.2×10^{-1}	3.98
	100	1.10	3.0×10^{-1}	2.12
PLLA/PBI15	80	1.98	4.3×10^{-2}	4.08
	90	2.18	2.8×10^{-1}	1.51
	100	5.31	6.3×10^{-4}	3.74
PLLA/PBI20	80	1.58	9.7×10^{-2}	3.47
	90	5.91	2.5×10^{-4}	3.81
	100	3.31	7.0×10^{-3}	3.99

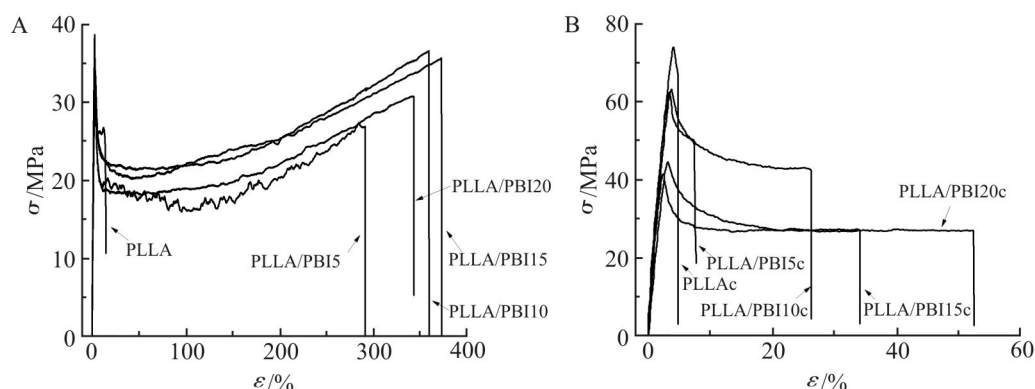


Fig.4 Stress-strain curves of PLLA and PLLA/PBI films

(A): uncrystallized PLLA/PBI films;

(B): isothermal crystallized PLLA/PBI films

Tab.3 Tensile properties of uncrystallized and isothermal crystallization PLLA and PLLA/PBI

Sample	Thickness/ μm	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa
PLLA	64.8 $\pm$ 1.2	38.7	14.6	1423.8
PLLA/PBI5	60.5 $\pm$ 0.6	31.8	290.6	910.1
PLLA/PBI10	63.5 $\pm$ 1.4	36.6	358.5	991.6
PLLA/PBI15	65.0 $\pm$ 1.7	35.6	371.8	960.8
PLLA/PBI20	62.2 $\pm$ 1.2	30.8	342.4	884.3
PLLA _c	65.8 $\pm$ 1.8	73.9	4.8	1717.1
PLLA/PBI5 _c	61.6 $\pm$ 2.0	62.4	7.7	1734.9
PLLA/PBI10 _c	62.2 $\pm$ 0.9	63.1	26.2	1604.4
PLLA/PBI15 _c	64.6 $\pm$ 1.2	41.4	34.0	1228.9
PLLA/PBI20 _c	65.6 $\pm$ 1.6	44.5	52.4	1320.0

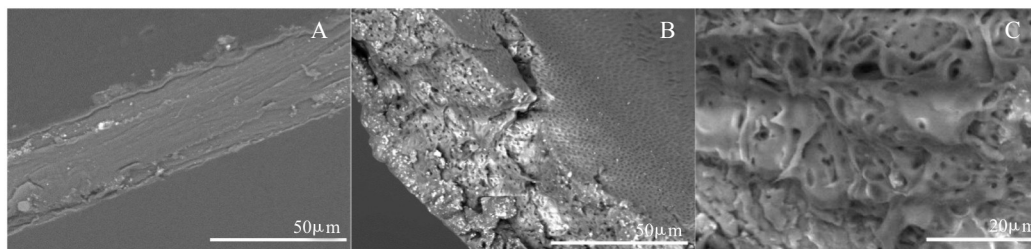


Fig.5 SEM micrographs of the fracture surface of tensile specimens

(A): PLLA film tensile fracture; (B) and (C): PLLA/PBI15 film tensile fracture

由于PBI的含量增多后, PLLA含量减少, PLLA运动性得到提高, 故而 PLLA 组分的结晶度降低, 随之薄膜的断裂伸长率也降低。

将薄膜放在 90 °C 的烘箱中使其充分结晶, 之后测试其力学性能。Fig.4(B)是薄膜充分结晶后的拉伸曲线图, 相应的力学参数汇总于 Tab.3 中。从图

中可以看出, 所有结晶薄膜的弹性模量相比于未结晶的薄膜均明显增大, 纯 PLLAc 薄膜的弹性模量达到了 1717.1 MPa, 这是因为结晶后的薄膜中占据主要成分的 PLLA 结晶后由无定形变为有序的晶体结构, 薄膜结晶度增大, 分子链运动能力减弱, 故而, 薄膜的柔韧性大幅度降低, 刚性增强, 导致屈服强

度增大。同时,结晶薄膜的柔顺性减小,脆性增强,所以断裂伸长率也大幅度下降。结晶薄膜 PLLA/PBI20c 的断裂伸长率为 52.4%,而未结晶的 PLLA/PBI20 薄膜断裂伸长率可以达到 342.4%,是结晶薄膜的 6.5 倍。

综上所述,PBI 的加入增加了薄膜的柔韧性,质量分数为 15%时,薄膜的断裂伸长率增大了约 25 倍。将薄膜等温结晶后,断裂伸长率明显下降,脆性增大。

2.5 拉伸断面观察

用 SEM 观察拉伸过后薄膜断裂面的形态。Fig.5 为 PLLA 及添加 PBI 后薄膜拉伸断裂面的微观形貌。Fig.5(A)是 PLLA 的断裂面形态,其断面平整光滑,是典型的脆性断裂面。Fig.5(B)为 PLLA/PBI15 薄膜的拉伸断面,可以看出,添加 PBI 后,断面变得较为粗糙,呈现出韧性断裂的形态,且有轻微的拉丝黏连现象。Fig.5(C)为 Fig.5(B)的放大图,放大后可以看出,薄膜拉丝现象更加明显,说明材料的抗变形能力增强,而且断面中出现了少量的小孔结构,这是薄膜中的聚酯在拉伸过程中脱粘空化形成的韧窝。

3 结论

本文制备了 PLLA/PBI 共混物薄膜,PBI 的存在使得 PLLA 分子链段的运动能力提高,无定形结构增加,薄膜更加柔顺。与 PLLA 薄膜相比,PLLA/PBI 薄膜的断裂伸长率增大 25 倍; T_g 和 T_m 也有所降低;而且结晶速率加快,在 80~100 °C 的范围内,半结晶的时间最快,缩短为 1.5 min。当薄膜等温结晶后,薄膜无序结构转变为局部有序结构,导致薄膜断裂伸长率显著下降,刚性增大,弹性模量增大,但是 PLLA/PBI20c 薄膜的断裂伸长率仍可达到 50% 以上。PBI 的加入极大地改善了 PLLA 作为包装材料存在的硬、脆的缺陷,为其进一步工业化生产提供了思路与方法。

参考文献:

- [1] Lasprilla A, Martinez G, Lunelli B H, *et al.* Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - a review[J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30: 321-328.
- [2] Li G, Zhao M, Xu F, *et al.* Synthesis and biological application of polylactic acid[J]. *Molecules*, 2020, 25: 5023.
- [3] Razavi M, Wang S Q. Why is crystalline poly(lactic acid) brittle

at room temperature[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 5429-5441.

- [4] 程赤云, 马骏, 阎瑞香. 改性聚乳酸的性能特点及其在果蔬保鲜中的应用[J]. *包装工程*, 2021, 42(19): 136-145.
- Cheng C Y, Ma J, Yan R X. Performance characteristics of modified polylactic acid and its application in fruit and vegetable preservation[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(19): 136-145.
- [5] 云雪艳. 高韧性、高选择透过性聚乳酸薄膜的制备及其对果蔬的气调保鲜效果[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017.
- Yun X Y. Preparation of poly (lactic acid) thin films with high toughness and high selectivity and permeability and their effects on fruit and vegetable air-conditioned preservation[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017.
- [6] Zeng J B, Li Y D, He Y S, *et al.* Improving flexibility of poly(l-lactide) by blending with poly(L-lactic acid) based poly(ester-urethane): morphology, mechanical properties, and crystallization behaviors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 6124-6131.
- [7] 陈宁, 汪文俊, 单鹏嘉, 等. DCP 对生物基单体原位聚合增韧聚乳酸效果的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(23): 51-59.
- Chen N, Wang W J, Shan P J, *et al.* Influence of DCP on toughening efficacy of PLA modified via in-situ polymerization of biobased monomers[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(23): 51-59.
- [8] 于力, 李继兰, 钟宇. 增塑剂对聚乳酸/热塑淀粉复合膜性能的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(5): 121-127.
- Yu L, Li J L, Zhong Y. Effects of plasticizer on properties of PLA/TPS composite films[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(5): 121-127.
- [9] 胡健, 陆浩, 张靳, 等. PLLA-r-PCL 无规共聚物的结构调控及热学性能、力学性能和气体阻隔性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(11): 74-81.
- Hu J, Lu H, Zhang J. *et al.* Structural control of poly (L-lactide)-r- poly (ϵ - caprolactone) random copolymer and its thermal, mechanical and gas barrier properties[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(11): 74-81.
- [10] Zhang Q, Song M, Xu Y, *et al.* Bio-based polyesters: recent progress and future prospects[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 120: 101430.
- [11] Xu J, Li T, Zhao W, *et al.* Synthesis and characterization of

- waterborne polyurethane emulsions based on poly(butylene itaconate) ester[J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2016, 19: 1-10.
- [12] Zhao M, Lu X, Zong H, *et al.* Itaconic acid production in microorganisms[J]. *Biotechnology Letters*, 2018, 40: 455-464.
- [13] Czerner M, Prudente M, Martucci J F, *et al.* Mechanical behavior of cold - water fish gelatin gels crosslinked with 1, 4 - butanediol diglycidyl ether[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 48985.
- [14] Dai L, Tai C, Shen Y, *et al.* Biosynthesis of 1, 4-butanediol from erythritol using whole- cell catalysis[J]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2019, 37: 92-96.
- [15] Stuck M, Krenz I, Schulze Kökelsum B, *et al.* Improving glass transition temperature of unsaturated polyester thermosets: conventional unsaturated polyester resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 49825.
- [16] 郭建伟. PLA/PEG 复合材料性能及增塑机理的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- Guo J W. Study on properties and plasticizing mechanism of PLA/PEG composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [17] 李星. 多重氢键单元端官能化超分子脂肪族聚酯的结晶与微相分离[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- Li X. Crystallization and microphase separation of functionalized supramolecular aliphatic polyesters terminated by multiple hydrogen bond units[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

Preparation and Mechanical and Thermal Properties of Flexible Crystalline Poly(L-Lactic Acid) /Polyitaconic Acid Butanediol Blend Films

Bo Liu, Jian Hu, Jiabin Bai, Xiaoyu Zhang, Tao Sun, Qianru Chen, Xueyan Yun, Tungalag Dong
(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: Polyitaconic acid butanediol ester (PBI) was synthesized and then blended with polylactic acid (PLLA). The PLLA/PBI blends were prepared by adding different proportions of PBI. The crystallization properties of the films were measured by wide angle X-ray diffractometer and differential scanning calorimeter. The results show that the addition of PBI promotes the crystal transformation of PLLA, and the crystallization rate of PLLA is accelerated. Tensile testing machine was used to test the mechanical properties of the films. Compared with the PLLA film, the flexibility of the PLLA/PBI films was greatly improved. When the mass fraction of PBI is 15%, the elongation at break of PLLA/PBI film reaches 371.8%. When the crystallinity of the film is 33.9%, the film still shows a good flexibility. After the isothermal crystallization of PLLA/PBI, the strength of PLLA/PBI film is increased and the film exhibits a good flexibility. When the mass fraction of PBI is 20%, the elongation at break of PLLA can still reach over 50%.

Keywords: poly (L-lactic acid) ; poly (Itaconic acid) butanediol ester; crystal