

双向拉伸工艺对 PLA 薄膜结晶、力学、阻隔及光学性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.003

邹振宇 刘小超 刘跃军

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 研究不同拉伸工艺对双向拉伸聚乳酸 (BOPLA) 薄膜的晶体结构及宏观性能的影响。采用挤出流延工艺制备 PLA 预制膜, 在双向拉伸试验机上制备了不同拉伸工艺下的 BOPLA 薄膜, 研究了薄膜的结晶、力学、阻隔及光学性能。结果表明, 随着拉伸比的增大, 拉伸诱导 PLA 薄膜结晶, 相对结晶度提高至 37.84%, 较 1×1 (未拉伸) 的 BOPLA 薄膜提高了近 3 倍, 玻璃化转变温度 (T_g) 提高至 65.32 °C。沿纵向 (MD)、横向 (TD) 的抗拉强度得到提升, 分别达到 84.47, 93.44 MPa, 而断后伸长率在拉伸比为 2×2 时达到最大值, 分别为 39.81%、42.29%。拉伸温度的升高, 导致分子链热运动加快, 链段向晶核扩散和堆砌速度提高, 结晶速率加快, 从而相对结晶度提高, 提升至 48.99%, 且热诱导结晶促进了更加完善的晶型 (α 晶型) 的生成。拉伸温度升高有利于提高双向拉伸 PLA 薄膜的氧气阻隔性能, 130 °C 时氧气透过系数下降至 $8.61 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 相比 80 °C 拉伸温度下降了 59.7%, 但抗拉强度、断后伸长率都呈下降趋势。这是因为快速的链松弛会促使分子链解取向, 限制应变诱导结晶, 破坏分子链的缠结网络。拉伸速率的增加, 增强了非晶链的取向和结晶。当拉伸速率为 600%/s 时, 薄膜沿 MD 方向的断后伸长率得到大幅提升, 能提升至 37.62%。

关键词: 双向拉伸; 双向拉伸聚乳酸薄膜; 结晶; 阻隔性能; 力学性能; 光学性能

中图分类号: TB484.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)03-0017-08

引文格式: 邹振宇, 刘小超, 刘跃军. 双向拉伸工艺对 PLA 薄膜结晶、力学、阻隔及光学性能的影响 [J]. 包装学报, 2023, 15(3): 17-24.

1 研究背景

聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是一种典型的可生物降解聚合物, 具有良好的力学性能和生物降解

性^[1-2]。通过挤出、流延、注塑、吹塑、纤维纺丝^[3]等不同的加工工艺制作的 PLA 制品, 广泛应用于包装^[4]、纺织品^[5]、汽车^[6-7]、生物医学^[8-9]等领域。由于 PLA 是半结晶性高分子材料, 结晶速率非常缓

收稿日期: 2023-01-05

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ5137); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (19B152)

作者简介: 邹振宇 (1997-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为可生物降解材料,

E-mail: 584324856@qq.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装新材料与技术研究,

E-mail: yjliu_2005@126.com

慢,因此在传统挤出、注塑、吹塑过程中难以得到高结晶产物,且往往为无定形态^[10],进而导致 PLA 制品的热稳定性能、气体(O₂、N₂、CO₂)阻隔性能均较差。为改善 PLA 性能,学者们采用双向拉伸(biaxial orientation, BO)工艺。双向拉伸工艺是通过在纵向(machine direction, MD)和横向(transverse direction, TD)方向上拉伸热塑性薄膜的方法。改变双向拉伸工艺参数可以改善聚合物分子链排列取向,诱发成核结晶,以增强薄膜的力学性能、阻隔性能、光学性能^[11]。与传统的热处理^[12]、共混^[13]、交联^[14]等促进结晶手段相比,双向拉伸无需考虑材料团聚、基体热降解或多相界面相容性的问题,是相对方便、简单的促进结晶方法。

近年来,国内外学者对 BOPLA 薄膜的结构和性能进行了研究。P. Katanyoota 等^[15]研究发现双向拉伸改善了 PLA/PBAT/TPS 薄膜的力学性能和阻隔性能,在高拉伸速率(150~300 mm/s)下薄膜表面会形成微孔,且随着拉伸速率的提高,PLA/PBAT 的晶体尺寸减小。Wu J. H. 等^[16]研究发现,随着拉伸比的增加,冷结晶峰向低温转变,在拉伸比为 4×4、拉伸速率超过 50%/s 时,PLA 冷结晶峰几乎消失;PLA 薄膜的收缩与拉伸速率成正比,与拉伸温度成反比。Ou X. 等^[17]研究了双轴拉伸对 PLA 微观结构的影响。结果表明,同步拉伸使薄膜各向异性,而在异步拉伸中纵向拉伸引起的 PLA 有序结构在随后横向拉伸过程中被破坏。目前,研究大多集中于不同拉伸工艺对 PLA 晶体结构、结晶行为的影响,还没有关于双向拉伸工艺对 PLA 薄膜结构与性能影响的系统报道,特别是关于高拉伸速率对 BOPLA 薄膜的结晶及性能的研究。

本文系统研究拉伸工艺(拉伸比、拉伸温度、拉伸速率)对 BOPLA 薄膜的微观结构、力学性能、阻隔性能、光学性能的影响,以期为提高 BOPLA 薄膜的性能,促进 BOPLA 的市场化应用提供参考。

2 实验部分

2.1 主要原料、仪器与设备

PLA,密度为 1.24 g/cm³,熔融指数为 7 g/10 min (2.16 kg, 210 ℃),Ingeo 4032D,美国 NatureWorks 公司。

流延机,FDHU-26 型,广州市普同实验分析仪器有限公司;薄膜双向拉伸实验机,KARO 5.0

型,德国布鲁克纳机械制造有限公司;差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC),Q20,美国 TA 仪器公司;X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD),D8A A25 X 型,德国布鲁克公司;气体透过率测试仪,BTY-B1 型,济南蓝光技术发展公司;透光率/雾度测定仪,WGT-S 型,上海精密科学仪器有限公司;电子万能试验机,ETM1048 型,深圳三思纵横科技股份有限公司。

2.2 BOPLA 薄膜的制备

将 PLA 原料置于真空干燥箱中 60 ℃烘干 12 h,再通过流延机在加工温度为 200 ℃时从口模挤出,于 30 ℃的流延辊上进行淬冷,制得厚度约为 450 μm 的 PLA 预制膜。

将流延后的 PLA 预制膜铸片裁成尺寸为 100 mm×100 mm 的样品,再通过薄膜双向拉伸实验机进行同步双向拉伸,制备出 BOPLA 薄膜。拉伸参数见表 1。表中,λ_{MD}表示流延方向(MD)的拉伸比例,λ_{TD}表示垂直流延方向(TD)的拉伸比例。

表 1 BOPLA 薄膜的拉伸工艺

Table 1 Stretching parameters of BOPLA films

样品	拉伸温度 / ℃	预热时间 / s	拉伸速率 / (%·s ⁻¹)	拉伸比 λ _{MD} ×λ _{TD}	定型时间 / s
T-80-1	80	30	40	1×1	60
T-80-2	80	30	40	2×2	60
T-80-3	80	30	40	3×3	60
T-105-3	105	30	40	3×3	60
T-130-3	130	30	40	3×3	60
R-5	80	30	5	3×3	
R-300	80	30	300	3×3	
R-600	80	30	600	3×3	

2.3 测试与表征

2.3.1 DSC 测试

采用差示扫描量热仪对 BOPLA 薄膜进行 DSC 测试。在氮气氛围下,以升温速率 10 ℃/min 将样品从 25 ℃升温至 210 ℃,保温 5 min,再以 2 ℃/min 降温至 70 ℃。样品的相对结晶度 X_c由式(1)计算得到。

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100, \quad (1)$$

式中:ΔH_f为熔融焓;ΔH_c为冷结晶焓;ΔH_f⁰为 PLA 完全结晶时的熔融焓,其值为 93 J/g^[18]。

2.3.2 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪对 BOPLA 薄膜进行 XRD 测试。测试时,使用反射模式、Cu 靶(波长为 0.154

nm), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 测试范围为 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$, 扫描速率为 $2 (^{\circ})/\text{min}$ 。样品晶粒尺寸由 Scherrer 公式 (式 (2)) 计算得到。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

式中: D 为所规定晶面族法线方向的晶粒尺寸; θ 为入射线与所规定晶面族之间的夹角; β 为衍射峰半峰宽; λ 为单色入射 X 射线波长; k 取值为 0.9。

晶面间距由布拉格方程 (3) 得到。

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3)$$

式中: n 为衍射级数, $n \in \mathbf{N}$; d 为晶面间距; θ 为掠射角。

2.3.3 阻隔性能测试

参照国标 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》, 采用气体透过率测试仪进行氧气阻隔性能测试。三腔吹洗时间为 45 s, 标准状态下的压力 (P_0) 为 101 330 Pa, 样品两侧的压差 $P_1 - P_2$ 为 101 330 Pa。

2.3.4 雾度及透明度测试

参照国标 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》, 采用透光率/雾度测定仪进行透光率和雾度测定。将双向拉伸薄膜裁成 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的方片, 平行置于入口窗前, 并完全遮盖入口窗。

2.3.5 力学性能测试

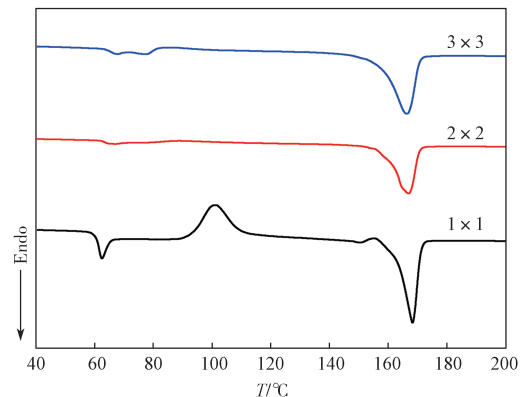
参照国标 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》, 采用电子万能试验机对双向拉伸薄膜的 MD 和 TM 方向进行力学性能测试。拉伸条件如下: 温度为 25°C , 相对湿度为 30%~50%, 拉伸速率为 100 mm/min 。每组样品进行 5 次实验并取均值, 再通过应力-应变数据得到抗拉强度和断后伸长率。

3 结果与讨论

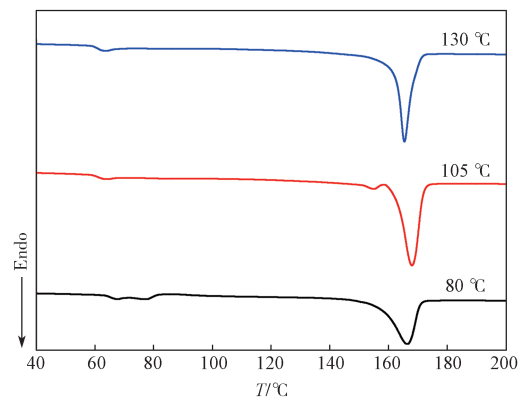
3.1 BOPLA 薄膜的晶体结构与热性能分析

图 1 为不同拉伸工艺下的 BOPLA 薄膜加热升温 DSC 图。由图 1 可知: 1) 拉伸比为 1×1 (未拉伸) 的 BOPLA 薄膜在 $60 \sim 66^{\circ}\text{C}$ 范围内出现明显熔融峰, 此为 PLA 玻璃化转变温度 (T_g)。在玻璃化转变温度附近出现吸热峰, 这归因于聚合物的熔弛豫^[19-20]。在 100°C 处, 1×1 的 BOPLA 薄膜出现冷结晶峰, 之后冷结晶峰随着拉伸比的增加而逐渐消失。这是因为双向拉伸后 PLA 样品的结晶得到完善^[21]。2) 相较于拉伸温度为 80°C 时制备的 BOPLA 薄膜, 拉伸

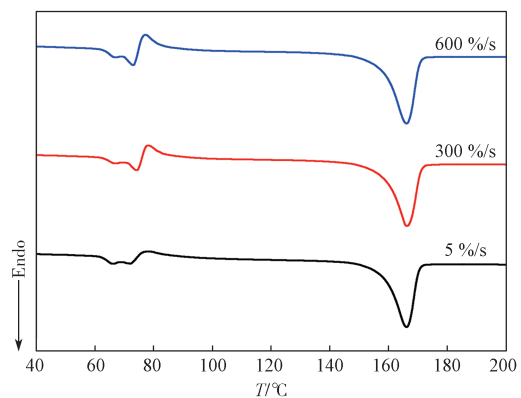
温度为 $105, 130^{\circ}\text{C}$ 时制备的 BOPLA 薄膜熔点 (T_m) 升高。其原因可能是拉伸过程中, 热诱导结晶生成 α 晶型, 晶体更加完善, 使得熔点升高。3) 不同拉伸速率下, BOPLA 薄膜在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间出现叠加的吸热峰和放热峰, 且随着拉伸速率的增加, 两个峰的程度逐渐增大。其原因可能是快速拉伸增强了非晶区分



a) 不同拉伸比



b) 不同拉伸温度



c) 不同拉伸速率

图 1 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的第一次升温 DSC 曲线

Fig. 1 DSC of BOPLA films with different stretching process

子链的取向和结晶,并诱导了有序的中介相生成^[22],中介相于 65 ℃附近开始熔融,从而出现吸热峰。此外,快速拉伸时诱导的晶核附近发生冷结晶,拉伸速率对 BOPLA 薄膜的熔点影响不大。

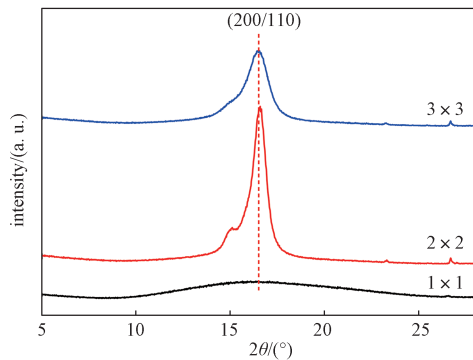
表 2 为不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的热性能数据。由表 2 可知:1) 相对结晶度(X_c)随着拉伸比的增加而增加,最大相对结晶度为 37.84%。这可归因于拉伸比越大,取向程度越高,取向诱导结晶效果更显著^[15]。同时,取向提高增加了无定形区分子链运动的阻力,使得玻璃化转变温度升高,最大可达 65.32 ℃。2) 随着拉伸温度的升高,BOPLA 薄膜的相对结晶度提高,最高可达 48.99%。主要原因为拉伸温度的升高导致分子链热运动加快,链段向晶核扩散,规整堆砌速度提高,进而结晶速率加快,促进结晶。3) 随着拉伸速率的增加,BOPLA 薄膜的熔融焓(ΔH_f)增加,相对结晶度增加。这说明了快速拉伸可增强无定型区分子链的取向和结晶。

表 2 不同拉伸工艺下 BOPLA 的热性能数据

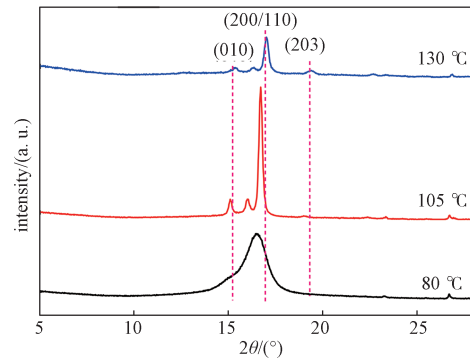
Table 2 Thermal properties of BOPLA with different stretching process

拉伸工艺	样品名称	$\Delta H_f / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$	$T_g / ^\circ\text{C}$
拉伸比	T-80-1	11.30	12.15	60.53
	T-80-2	24.02	25.83	63.94
	T-80-3	35.19	37.84	65.32
拉伸温度	T-80-3	35.19	37.84	65.32
	T-105-3	42.28	45.46	65.22
	T-130-3	45.56	48.99	64.72
拉伸速率	R-5	40.71	43.77	64.34
	R-300	42.65	45.86	65.16
	R-600	46.60	50.11	65.14

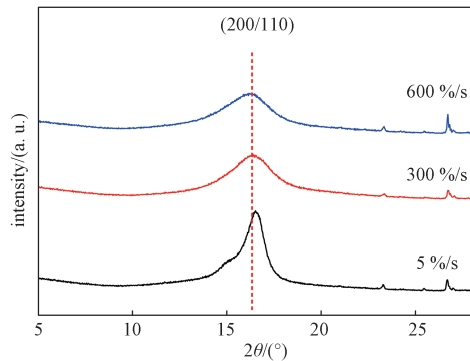
图 2 为不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的 XRD 图。表 3 为采用 (200/110) 晶面衍射峰计算得到的晶粒尺寸。



a) 不同拉伸比



b) 不同拉伸温度



c) 不同拉伸速率

图 2 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD of BOPLA films with different stretching process

表 3 不同拉伸工艺下 BOPLA 的晶粒尺寸

Table 3 Crystallites size of BOPLA with different stretching process

拉伸工艺	样品名称	晶粒尺寸 /nm
拉伸比	T-80-1	
	T-80-2	8.77
	T-80-3	5.29
拉伸温度	T-80-3	5.28
	T-105-3	38.16
	T-130-3	31.75
拉伸速率	R-5	5.46
	R-300	2.79
	R-450	2.61

由图 2 和表 3 可知:1) 随着拉伸比的提高,衍射峰由无定型宽峰逐渐转变成强衍射峰。此衍射峰出现在衍射角(2θ) 16.5°附近,对应于聚乳酸 α' 晶型的 (200/110) 晶面^[23]。然而当拉伸比增加到 3×3 时,衍射峰强度降低。这表明拉伸能够促进 PLA 的结晶,但拉伸比过大将降低晶粒的尺寸。2) 拉伸温度为 105, 130 ℃时,在衍射角 15°、19°附近出现新的衍射峰,分别对应为 α 晶型的 (010)、(203)

晶面。拉伸温度越高, (010)、(203) 晶面对应的衍射峰占比越大即 α 晶型的含量增加。这与 DSC 结果是一致的, 表明热诱导提高了 α 晶型的完善程度。此外, 随着拉伸温度的升高, 晶面对应的衍射角向右偏移, 晶面间距减小。这说明拉伸温度的升高使 BOPLA 薄膜的晶体堆砌更加紧密。3) 随着拉伸速率的提高, (200/110) 晶面的衍射峰逐渐变弱变宽, 晶粒尺寸逐渐降低。这表明高拉伸速率虽然能够促进无定型区分子链的结晶, 但也会影响晶体的规整度。

3.2 阻隔性能分析

图 3 为不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的氧气透过系数。

由图 3 可知: 随着拉伸比、拉伸温度、拉伸速率的增加, BOPLA 薄膜的氧气透过系数均呈下降趋势; 当拉伸温度升高至 130 °C 时, 氧气透过系数下降至 $8.61 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 相比 80 °C 拉伸温度下降了 59.7%。这表明拉伸比、拉伸温度、拉伸速率的增加有利于提高 BOPLA 薄膜的氧气阻隔性能。结合结晶性能表征分析, 拉伸比、拉伸温度、拉伸速率越

高, 相对结晶度越高, 同时分子链沿拉伸方向的取向排列程度越高, 因此, 氧气分子透过薄膜的路径增加, 氧气阻隔性能提高。

3.3 力学性能分析

图 4、图 5 分别为不同拉伸工艺下沿流延方向、垂流延方向测试 BOPLA 薄膜的力学性能。

由图 4~5 可知:

1) 随着拉伸比的增加, 在 MD 和 TD 方向 BOPLA 薄膜的抗拉强度都呈逐渐增大的趋势, 断后伸长率都呈先增大后减小的趋势。MD 方向的最大抗拉强度可到 87.47 MPa, TD 方向的最大抗拉强度可到 93.44 MPa。结合晶体结构分析可知, 拉伸比增大使 PLA 中相对结晶度增加, 进而提高了 BOPLA 薄膜的抗拉强度。当拉伸比为 2×2 时, MD 和 TD 方向的断后伸长率达到最大值, 其中 MD 方向的断后伸长率为 39.81%, TD 方向为 42.29%。拉伸比为 3×3 时断后伸长率下降的原因是薄膜在拉伸时, 诱导了聚合物链的取向结构^[24]。

2) 随着拉伸温度的升高, 在 MD 和 TD 方向

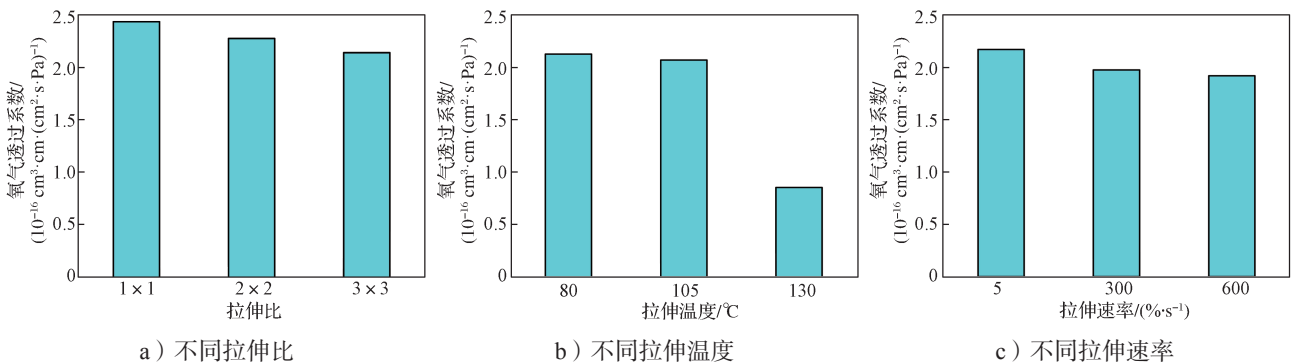


图 3 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的氧气透过系数

Fig. 3 Oxygen permeability curves of BOPLA films with different stretching process

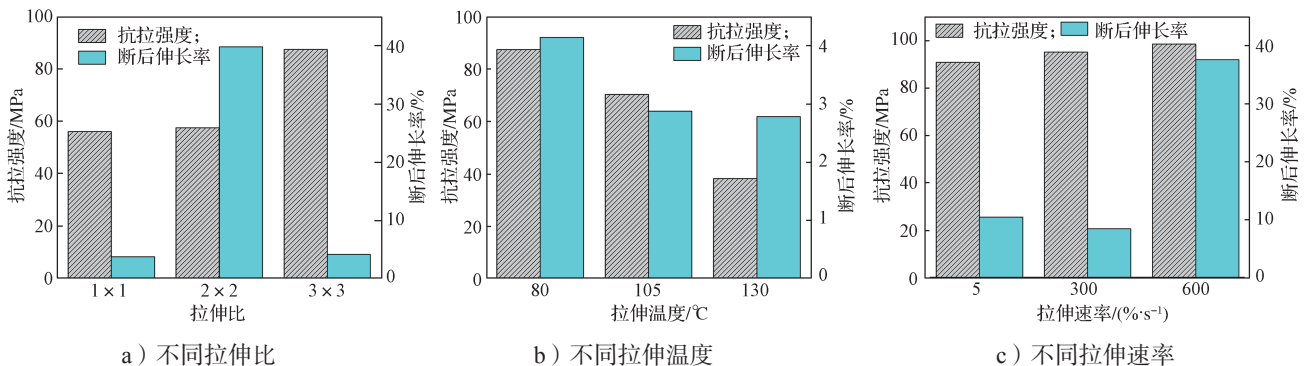


图 4 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜沿 MD 方向的抗拉强度、断后伸长率

Fig. 4 tensile strength and elongation at break of BOPLA films along the MD with different stretching process

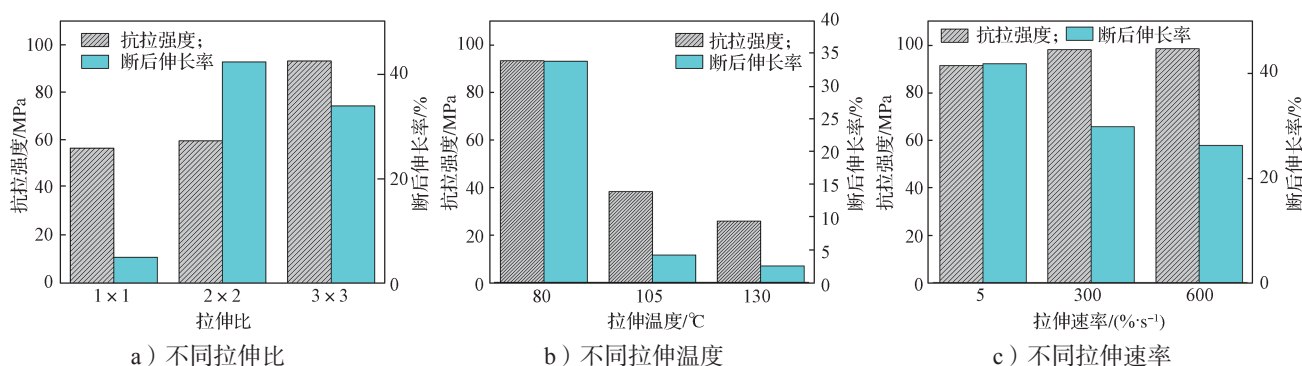


图5 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜沿 TD 方向的抗拉强度、断后伸长率

Fig. 5 tensile strength and elongation at break of BOPLA films along the TD with different stretching process

BOPLA 薄膜的抗拉强度、断后伸长率都呈下降趋势。拉伸温度的升高使分子链运动加快,而快速的链松弛会促使分子链的解取向,限制应变诱导结晶,破坏分子链的缠结网络,从而导致薄膜的抗拉强度和断后伸长率下降。

3) 随着拉伸速率的增加,在 MD 和 TD 方向 BOPLA 薄膜的抗拉强度呈上升趋势。当拉伸速率为 600 % 时,薄膜的抗拉强度分别达到最大值 98.63,

98.55 MPa。断后伸长率在 MD 方向呈先下降后上升的趋势,最大值为 37.62 %,而在 TD 方向呈下降趋势。结合结晶性能表征分析可知,拉伸速率的增加使薄膜的相对结晶度增加,因此 BOPLA 薄膜可以承受更高的外力作用^[16]。

3.4 透光率和雾度分析

图 6 为不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的透光率及雾度。

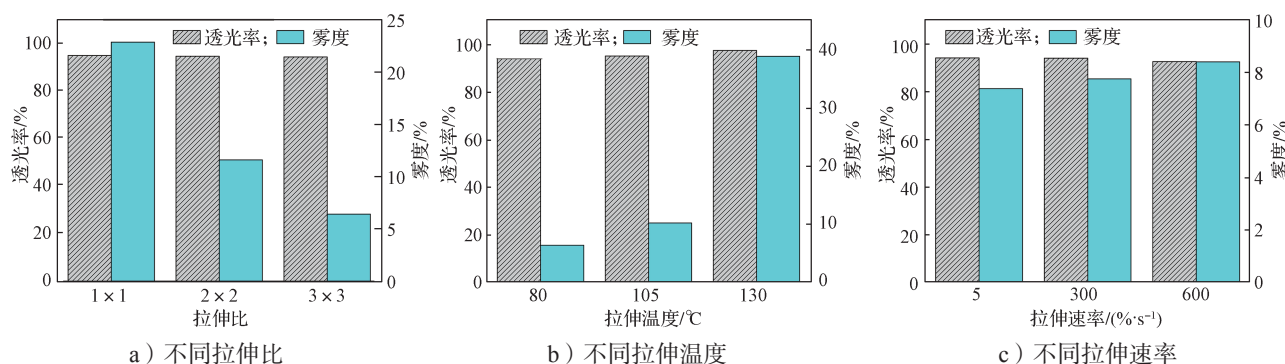


图6 不同拉伸工艺下 BOPLA 薄膜的透光率及雾度

Fig. 6 The transmittance and haze of biaxially oriented BOPLA films at different stretching process

由图 6 可知: 1) 随着拉伸比的增加,雾度逐渐降低。这是因为晶体晶粒减小,透射光可直接穿过晶粒,光线未发生偏移,从而雾度减小。2) 随着拉伸温度的升高,雾度呈上升趋势。结合 DSC 和 XRD 结果可知,随着拉伸温度的升高,结晶度提高,非晶区减少,导致生成的晶体晶粒增大,且 α 晶型的晶体含量增加,从而增大了光的散射量,雾度上升。3) 拉伸速率的增大使薄膜的透明度有小幅降低。

4 结论

本研究探究了拉伸比、拉伸温度、拉伸速率双向

拉伸工艺对 PLA 薄膜的微观结构及宏观性能的影响。研究结果表明:

1) 随着拉伸比的增大,BOPLA 薄膜雾度逐渐降低。此外,拉伸诱导 PLA 薄膜结晶,相对结晶度提高至 37.84 %,较 1 × 1 (未拉伸) 的 BOPLA 薄膜提高了近 3 倍, T_g 提高至 65.32 °C。沿 MD 和 TD 方向抗拉强度得到提升,分别达到 84.47, 93.44 MPa,而断后伸长率于 2 × 2 拉伸比时达到最大值,分别为 39.81 %、42.29 %。

2) 拉伸温度的升高,导致分子链热运动加快,链段向晶核扩散和堆砌的速度提高,结晶速率加快,从而相对结晶度提高,最大可提升至 48.99 %。

且热诱导结晶促进了更加完善的晶型 (α 晶型) 生成。拉伸温度升高有利于提高 BOPLA 薄膜的氧气阻隔性能, 130 °C 时氧气透过系数下降至 $8.61 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 相比 80 °C 拉伸温度下降了 59.7%。但是, 抗拉强度、断后伸长率都呈下降趋势, 这是因为快速的链松弛会促使分子链解取向, 限制应变诱导结晶, 破坏分子链的缠结网络。

3) 拉伸速率的增加, 增强了非晶链的取向和结晶。当拉伸速率为 600%/s 时, BOPLA 薄膜沿 MD 方向的断后伸长率得到大幅度提升, 能提升至 37.62%。

参考文献:

- [1] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493–8501.
- [2] GAN I, CHOW W S. Antimicrobial Poly(Lactic Acid)/Cellulose Bionanocomposite for Food Packaging Application: A Review[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 17: 150–161.
- [3] SCHMACK G, VOGEL R, BEYREUTHER R, et al. Biodegradable Fibers of Poly(L-Lactide) Produced by High-Speed Melt Spinning and Spin Drawing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(14): 2785–2797.
- [4] PLACKETT D V, HOLM V K, JOHANSEN P, et al. Characterization of L-Polylactide and L-Polylactide-Polycaprolactone Co-Polymer Films for Use in Cheese-Packaging Applications[J]. *Packaging Technology and Science*, 2006, 19(1): 1–24.
- [5] SOLARSKI S, FERREIRA M, DEVAUX E, et al. Designing Polylactide/Clay Nanocomposites for Textile Applications: Effect of Processing Conditions, Spinning, and Characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(2): 841–851.
- [6] HOLBERY J, HOUSTON D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications[J]. *JOM*, 2006, 58(11): 80–86.
- [7] KORONIS G, SILVA A, FONTUL M. Green Composites: A Review of Adequate Materials for Automotive Applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 44(1): 120–127.
- [8] SINGH S, RAY S S. Polylactide Based Nanostructured Biomaterials and Their Applications[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(8): 2596–2615.
- [9] SAWALHA H, SCHROËN K, BOOM R. Mechanical Properties and Porosity of Polylactide for Biomedical Applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(1): 82–93.
- [10] CELLI A, SCANDOLA M. Thermal Properties and Physical Aging of Poly-L-Lactic Acid[J]. *Polymer*, 1992, 33(13): 2699–2703.
- [11] [Anon]. Index[J]. *Biaxial Stretching of Film*, 2011: 275–284.
- [12] KULTRAVUT K, KUBOYAMA K, OUGIZAWA T. Annealing Effect on Tensile Property and Hydrolytic Degradation of Biodegradable Poly(Lactic Acid) Reactive Blend with Poly(Trimethylene Terephthalate) by Two-Step Blending Procedure[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 179: 109228.
- [13] TSUJI H, FUKUI I. Enhanced Thermal Stability of Poly(Lactide)s in the Melt by Enantiomeric Polymer Blending[J]. *Polymer*, 2003, 44(10): 2891–2896.
- [14] SU Z Z, LIU Y J, GUO W H, et al. Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid) Filled with Modified Carbon Black[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 2009, 48(4): 670–683.
- [15] KATANYOOTA P, JARIYASAKOOLROJ P, SANE A. Mechanical and Barrier Properties of Simultaneous Biaxially Stretched Polylactic Acid/Thermoplastic Starch/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Films[J]. *Polymer Bulletin*, 2022: 1–19.
- [16] WU J H, YEN M S, WU C P, et al. Effect of Biaxial Stretching on Thermal Properties, Shrinkage and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Films[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(1): 303–311.
- [17] OU X, CAKMAK M. Influence of Biaxial Stretching Mode on the Crystalline Texture in Polylactic Acid Films[J]. *Polymer*, 2008, 49(24): 5344–5352.
- [18] ZHOU C B, GUO H L, LI J Q, et al. Temperature Dependence of Poly(Lactic Acid) Mechanical Properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(114): 113762–113772.
- [19] XU R J, TIAN Z Q, XIE J Y, et al. The Structure Transformation of Pre-Oriented Polylactic Acid Film during Uniaxial Stretching at Room Temperature[J]. *Polymer Crystallization*, 2019, 2(3): e10072.
- [20] LEE S C, HAN J I, JEONG Y G, et al. Strain-Induced Enthalpy Relaxation in Poly(Lactic Acid) [J]. *Macromolecules*, 2009, 43(1): 25–28.

- [21] TSAI C C, WU R J, CHENG H Y, et al. Crystallinity and Dimensional Stability of Biaxial Oriented Poly(Lactic Acid) Films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(8): 1292–1298.
- [22] STOCLET G, SEGUELA R, LEFEBVRE J M, et al. New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(D, L-Lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability [J]. Macromolecules, 2010, 43(17): 7228–7237.
- [23] WANG L F, RHIM J W, HONG S I. Preparation of Poly(Lactide)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blend Films Using a Solvent Casting Method and Their Food Packaging Application[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 68: 454–461.
- [24] KATANYOOTA P, JARIYASAKOOLROJ P, SANE A. Mechanical and Barrier Properties of Simultaneous Biaxially Stretched Polylactic Acid/Thermoplastic Starch/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Films[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(5): 5219–5237.
- (责任编辑: 邓 彬)

Effect of Biaxial Stretching Process on Crystallization, Mechanical, Barrier and Optical Properties of PLA Films

ZOU Zhenyu, LIU Xiaochao, LIU Yuejun

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to study the effects of different tensile processes on the crystal structure and macroscopic properties of biaxially oriented polylactic acid (BOPLA) films, BOPLA films were prepared by extrusion casting process, and the stretching test was carried out by using a film biaxial stretching testing machine to change the stretching process. The crystalline, mechanical, barrier and optical properties of the films were investigated. The results show that with the increase of the stretching ratio, the PLA film crystallization induced by tensile increased to 37.84%, which was nearly three times higher than that of the 1×1 (unstretched) BOPLA film, and the glass transition temperature (T_g) increased to 65.32°C . The longitudinal (MD) and transverse (TD) tensile strengths increased to 84.47, 93.44 MPa, respectively, while the maximum elongation at break was 39.81% and 42.29% at 2×2 stretching ratio, respectively. With the increase in stretching temperature, the thermal movement of molecular chain accelerated, the diffusion rate of chain segment to the crystal nucleus and the rate of regular stacking increased, and the crystallization rate accelerated and the relative crystallinity increased up to 48.99%. Moreover, heat-induced crystallization promoted the formation of more complete crystalline forms (α crystalline forms). The oxygen barrier property of PLA film was improved by increasing the stretching temperature. The oxygen barrier coefficient decreased to $8.61 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ at 130°C , which was 59.7% lower than that at 80°C , but the tensile strength and elongation at break showed a decreasing trend, since rapid chain relaxation would promote the molecular chain disorientation, limit the strain induced crystallization, and destroy the molecular chain entanglement network. With the increase in the stretching rate, the orientation and crystallization of the amorphous chain were enhanced, and the elongation at break along the MD direction of the film was greatly increased to 37.62% only at 600%/s.

Keywords: biaxial stretching; BOPLA film; crystallization; barrier property; mechanical property; optical performance