

http://pmse.scu.edu.cn

超疏水聚乳酸薄膜表面结构的调控及对酸奶的黏附作用

云雪艳, 张茹茹, 王洋样, 张慧如, 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:黏性食品易在包装材料表面残留,影响消费者体验的同时不利于材料的循环利用。文中结合化学合成、物理共混和压痕制备了聚(L-乳酸)(PLLA)基超疏水酸奶包装膜,并考察了酸奶在其表面的残留情况。首先以疏水端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)为引发剂,采用开环聚合制备了柔性疏水三嵌段共聚物 PLLA-PDMS-PLLA(PLDL)。进一步混入纳米疏水二氧化硅(SiO₂)增加材料粗糙度,最后采用不同凸起直径的模板进行热压,构建了不同的表面结构。分析了薄膜热学性能、力学性能、氧气透过性能和水蒸气透过性能等包装性能,同时观察了薄膜表面微观结构,测量其接触角的大小。最后,以酸奶为对象,测试了其在不同薄膜表面的残留量。结果表明,共混膜结晶度降低,具有良好的柔韧性,最大断裂伸长率约为纯 PLLA 的 10 倍。且 PDMS 和纳米粒子加入后,薄膜的水蒸气和氧气阻隔性有所提高,利于酸奶的保质。PDMS 的引入可以将 PLLA 的接触角从 79° 提高至 110°。添加 0.5% SiO₂ 并经凸起直径为 80 μm 的模板热压后, PLDL0.5 μm-80 的共混薄膜接触角高达 153°, 显示了超疏水效果,黏度为 300 mPa·s 的酸奶在改性薄膜表面的黏附残留量降低至 9.4%。

关键词:聚(L-乳酸);聚二甲基硅氧烷;接触角;超疏水性;酸奶残留

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

酸奶因味道浓厚和极高的营养价值深受广大消费者的青睐,属于黏性液态食品。当消费者揭开酸奶盖膜时,盖膜上会出现一层厚厚的奶盖层,造成了消费者的困扰和食物的浪费。黏性液态食品的包装大多以塑料为主,残留普遍存在。基于以上问题,朱蓓薇等^[1]先将小分子多糖附着于基材表面,再将可食用蜡以悬浮液形式喷涂于多糖弹性层表面,获得了可食用超疏水表面,其薄膜对酸奶、果汁和蜂蜜表现出超疏特性。吴倩^[2]利用蛋白质结晶途径构造了抗食物残液黏附的蛋白质涂层,进一步采用接枝全氟硅烷和空隙填充聚二甲基硅氧烷(PDMS)实现了抗食物残液黏附效果。胡涛^[3]将食品级石蜡悬浮液喷涂在 PP、PET 和玻璃等各种食品包装材料表面,材料表现出出色的抗食品黏附性。郝利荣等^[4]将聚四氟乙烯和不同种类硅油添加到杯材聚苯乙烯基体树脂中来降低其表面

能,从而减少与酸奶的黏附。

目前构建的超疏水薄膜材料多为不可再生资源或难于生物降解基材,大量一次性塑料废弃物会造成资源浪费和环境污染。聚(L-乳酸)(PLLA)是一种优良的可再生生物可降解和安全的高分子材料,但 PLLA 是一种脆性材料^[5],延展性差,限制了其广泛应用,通常是采用共混或者共聚来改善这一缺点^[6]。此外,PLLA 表面张力低,接触角约为 80°,为亲水性表面。常亚芳以不良溶剂辅助在 PLLA 表面构建了相分离结构,实现了 PLLA 的超疏水性,但膜的力学强度仍较差^[7]。薛立新等则利用于 PLLA 和聚(D-乳酸)共混材料的立构复合晶构建了 PLLA 膜超疏水界面,但未考虑薄膜的力学性能^[8]。孟鑫等^[9]分别采用物理添加和固载聚硅氧烷粒子的 PLLA 进行静电纺丝,发现纤维膜的水接触角明显上升。邱丽清^[10]发现含有表面疏水改性纳米二氧化硅(SiO₂)的杂

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0268

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21805142); 内蒙古自治区草原英才工程青年创新创业人才培养计划(2020); 内蒙古农业大学青年科技骨干基金项目(2017XQG-4)

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

化涂层将水接触角从疏水接枝共聚物涂层的 130° 增加到 150° 。陈涛等^[11]将改性纳米 SiO_2 填充于 PLLA 中,发现添加质量分数 4% 的 SiO_2 可以将接触角提高至 153° 。吴单等^[12]首先合成了 PLDL-PDMS-PLDL 共聚物,发现共聚物在缓慢沉积的过程中与 PLLA 发生了立构复合及自组装,可以得到由立构复合的亚微米颗粒组装体形成的表面疏水层。

综合可知,通过物理共混和表面改性可以实现 PLLA 生物基超疏水材料的制备。且共混或表面改性涂覆是简单可行的方法之一,但过多疏粒子的表面涂覆和共混可能会导致基材力学性能的下降。因此,本文首先采用化学改性方法制备了 PLLA 疏水基材;然后通过物理共混引入极少量纳米 SiO_2 粒子,最后通过表面物理压痕技术来强化提升薄膜表面的疏水性;最后综合考察了除疏水性以外的薄膜的力学性能、阻隔性能等包装特性,以及酸奶在改性薄膜表面的残留量。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-丙交酯(纯度 99.9%):购于普拉克公司;辛酸亚锡 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (纯度 > 98%),十二醇、乙酸乙酯、三氯甲烷、甲苯、无水乙醇、正己烷等均为分析纯;购自国药试剂有限公司;羟烷基封端二甲基硅氧烷:相对分子质量为 4.35×10^4 ,购于上海迈瑞尔化学技术有限公司;疏水纳米 SiO_2 :平均粒径 7 nm,德固赛 R106;牛奶:购于内蒙古农业大学华联超市。

压差法透气仪:Lyssy L100-5000, Systech Instruments;透湿仪:Permatran-w3/61, MOCON;扫描电子显微镜:TM4000,上海蔡康光学仪器有限公司;接触角测试仪:HARKE-SPCA,北京哈科试验仪器厂;万能拉伸试验机:Xn-8750,东莞市星汇电子有限公司;热压机:R-3202,武汉启恩科技发展有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:IRAffinity-1,日本岛津公司,日本;差示扫描量热分析仪:DSC-Q20,美国 TA Instruments。

1.2 制备方法

1.2.1 PLLA 及 PLLA-PDMS-PLLA 共聚物的合成:以丙交酯和羟烷基封端二甲基硅氧烷为基材、 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂采用开环聚合反应制备聚合物。称取 14.5 g 羟烷基封端二甲基硅氧烷单体(按照与单体的摩尔比计算)放入密闭圆底烧瓶中,抽真空 0.5 h,除去容器中残留的水分;加入 30 g L-丙交酯,并进行 3 次氩气置换。将油浴搅拌并升温至 110°C ,

打入 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (单体质量的 5/1000)混匀后升温到 $120\sim 140^\circ\text{C}$,在氩气保护下反应 24 h。反应结束后加入三氯甲烷试剂溶解粗产物,再用无水乙醇进行纯化,最后在 23°C 真空条件下将产物干燥至恒量,得到 PLLA-PDMS-PLLA (PLDL)共聚物。

1.2.2 PLLA-PDMS-PLLA/ SiO_2 共混薄膜的制备:将 4 g 三嵌段共聚物 PLDL 分别与 0.2%, 0.5% 和 1.0% 的 SiO_2 混合后溶解在 80 mL 三氯甲烷中(添加 SiO_2 的共混薄膜用 PLDLXS 表示,添加不同比例 SiO_2 的共混薄膜简称 PLDL0.2S, PLDL0.5S 和 PLDL1.0S),将溶液倒入水平放置的封边玻璃板上,静置 12 h 待三氯甲烷挥发完全后揭下薄膜。将薄膜放入真空干燥箱中干燥 30 d,备用。

1.2.3 模板热压共混薄膜的制备:将面积为 25 cm^2 的薄膜置于模板凸起表面上,再将其夹在铝制板中间的双层特氟中,在 100°C , 2 MPa 热压 3 min,冷却后取出剥离,薄膜表面即复制了微阵列结构。凸起直径分别为 $80\ \mu\text{m}$, $350\ \mu\text{m}$ 和 $800\ \mu\text{m}$ 的不同微阵列结构的金属模板简称为 $\mu\text{-}80$, $\mu\text{-}350$ 和 $\mu\text{-}800$ 。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱表征:采用傅里叶变换红外光谱仪对薄膜进行反射红外测试。测定的分辨率 4 cm^{-1} 、扫描次数 64 次、扫描范围 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 核磁共振氢谱分析:采用核磁共振氢谱仪进行 $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz)分析。测试温度 23°C ,以氘代氯仿为溶剂。

1.3.3 调制式差示扫描量热分析(MDSC):称取 8~10 mg 样品,进行 40 mL/min 流量的高纯氮吹扫,控温范围 $-50\sim 200^\circ\text{C}$,升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.4 薄膜的力学性能测试:参照测试标准 GB/T 13022-1991,采用智能电子拉力试验机对薄膜进行测试。温度为 23°C ,薄膜的有效长度为 28 mm、宽度 5 mm,拉伸速率为 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

1.3.5 薄膜透过性能测试:根据压差法原理对薄膜进行氧气(O_2)透过性测试。控温 23°C ,样品大小 $10\text{ cm}\times 18\text{ cm}$;采用透湿仪对薄膜的水蒸气(H_2O)透过性能进行测试^[13],测试温度为 23°C 、相对湿度 65%、有效面积为 1 cm^2 。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM):将薄膜裁剪成边长为 2 mm 的正方形,粘贴于样品台上,在加速电压 5 kV 条件下,用电镜观察薄膜表面的微观结构,拍照保存。

1.3.7 接触角测试:将薄膜裁剪成长 4 cm、宽 2 cm 的矩形小样条,平放在载玻片表面,固定于载物台

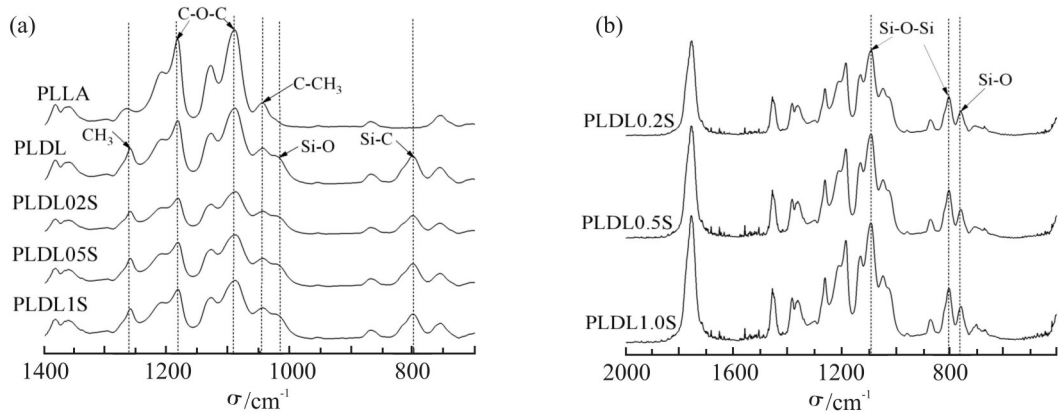


Fig.1 Infrared spectra of PLLA, PLDL and PLDLX blended films

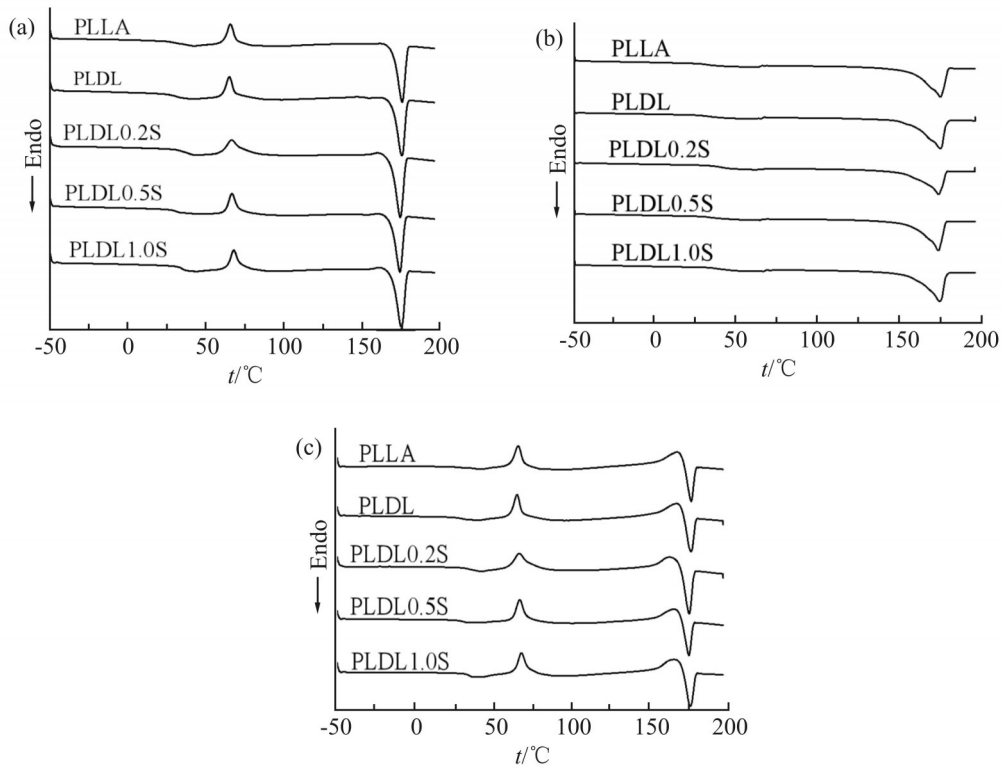


Fig.2 MDSC curves of PLLA, PLDL and PLDLX blend films

(a): total; (b),(c):reversible and non-reversible heat flows for the PLLA blocks,respectively

上;然后用注射器滴加约 $15\ \mu\text{L}$ 蒸馏水于薄膜表面,测量其接触角,可直接读取接触角的数值。

1.3.8 表面张力测试:表面张力的测试是在测试接触角的基础上进行,待接触角测量完的数值输入接触角仪器中后,直接读取薄膜的表面张力。

1.3.9 酸奶残留量测试:将薄膜裁剪面积 $4\ \text{cm}^2$ 的正方形,放置于倾斜角度为 45° 的载玻片上;用注射

器抽取酸奶,再将注射器中的酸奶推出到薄膜表面。用相机捕捉酸奶与薄膜接触第 30 s 的照片,观察酸奶从薄膜滑落的情况。

首先称量薄膜的初始质量(m_2)和 0.1 mL 酸奶的质量(M),将酸奶滴落在薄膜表面,观察酸奶的流动情况,再次称量酸奶在薄膜表面滑落 30 s 后的薄膜的质量(m_1),薄膜的质量与滴到薄膜上总酸奶的质

Tab.1 Thermal properties of PLLA, PLDL and PLDLX blend films

| Sample | $T_g^{(b)}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{cc}^{(c)}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{cc}^{(a)}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $T_m^{(a)}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m^{(a)}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $X_c/\%$ |
|----------|------------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|---|----------|
| PLLA | 44.7 | 169.6 | 45.3 | 178.7 | 54.8 | 10.2 |
| PLDL | 36.3 | 168.2 | 43.2 | 175.4 | 46.2 | 2.5 |
| PLDL0.2S | 43.2 | 167.9 | 42.6 | 172.8 | 45.9 | 2.7 |
| PLDL0.5S | 42.3 | 167.7 | 41.8 | 172.5 | 45.3 | 2.9 |
| PLDL1.0S | 41.2 | 167.5 | 40.9 | 172.4 | 44.6 | 3.1 |

(a): total; (b),(c):reversible and non-reversible heat flows for the PLLA blocks,respectively

量比值为酸奶的残留率(W),计算公式如式(1)

$$W = \frac{m_1 - m_2}{M - m_2} \quad (1)$$

1.3.10 数据分析:采用 Originpro 2018 进行数据绘制,并使用 SPSS26 软件,在 ANOVA 模式下分析显著性($p < 0.05$)

2 结果与讨论

2.1 薄膜的傅里叶变换红外光谱分析

根据核磁图谱推算, PLLA 和 PDMS 的相对分子质量分别为 1.3×10^5 和 1.1×10^5 , PDMS 在共聚物中含量为 21.4%。进一步对薄膜进行了红外分析, Fig.2 为 PLLA, PLDL 和 PLDLXS 薄膜在 $700 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱。在纯 PLLA 的红外谱图中, C—CH₃ 和 C—O—C 的不对称伸缩振动特征吸收峰和 C=O 红外吸收峰分别出现在 1044 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} 和 1755 cm^{-1} 处^[13,14]。在 PLDL 的红外图谱中,在 804 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} 和 1262 cm^{-1} 处分别出现了归属于 PDMS 的 Si—C, Si—O 和 CH₃ 特征振动吸收峰,以上吸收峰均是 PDMS 特有的红外吸收峰^[15,16],说明 PLDL 共聚物中含有 PDMS 成分。在与 SiO₂ 共混后, PLDLXS 共混膜红外图谱中,在波数 759 cm^{-1} 出现了 Si—O 的伸缩振动特征峰, 802 cm^{-1} 和 1092 cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 的弯曲振动峰和对称伸缩振动的强吸收峰,以上吸收峰均是 SiO₂ 特有的红外特征峰。且随着共混膜中 SiO₂ 的含量从 0.2% 增加到 1%, PLDL0.5S 和 PLDL1.0S 中 SiO₂ 的红外特征峰逐渐增强,以上结果表明成功制备了不同 SiO₂ 含量的含有 PDMS 的 PLDLXS 共混薄膜。

2.2 热性能分析

Fig.2 (a-c) 分别为 PLLA, PLDL 和 PLDLXS 薄膜的 MDSC 总热流、可逆热流和不可逆热流曲线,

Tab.1 为材料各组分的热学参数。由 Fig.2 和 Tab.1 可知,纯 PLLA 的 T_g 为 $44.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{cc} 为 $169.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, T_m 为 $178.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 其 X_c 为 10.2%。PDMS 引入后, PLLA 的 T_g , T_{cc} 和 T_m 降低到 $36.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $168.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, X_c 下降至 2.5%。这是因为柔性 PDMS 中的 Si—O 链具有固有构象柔顺性^[17], 大大增加了分子链的迁移性, 结晶可在较低温度完成, 因此 T_{cc} 降低。另一方面 PDMS 链段阻碍了 PLLA 链段的折叠取向, 影响了链段的规整性及分子链的成核能力, 从而导致 X_c 的下降。

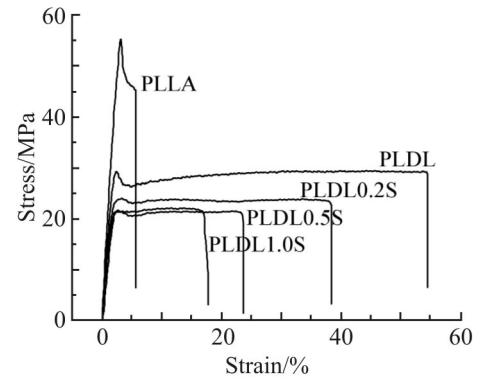


Fig.3 Stretching curve of PLLA, PLDL and PLDLX blended films

对于 PLDLXS 共混膜来说,随着纳米 SiO₂ 粒子的加入和含量的增加,材料的 T_g 呈现先上升后略微下降的趋势,而 T_{cc} 则呈现逐渐下降趋势。少量纳米粒子添加后, PLDL0.2S 中 PLLA 的 T_g 升高至 $43.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{cc} 降低至 $167.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。进一步随着 SiO₂ 含量增加至 1%, PLDL1.0S 的 T_g 略微降低至 $41.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{cc} 则进一步降低到 $167.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为少量高 T_g 的 SiO₂ 粒子与基材具有较好的相容性,导致 T_g 升高。而随着纳米粒子含量的进一步升高,团聚会导致共混材料的相容性下降,界面黏合力降低, T_g 呈现下降趋势^[18]。此外, SiO₂ 粒子在共混体系中起到了成核剂作用,使 PLLA 链段在低温时更易结晶, T_{cc} 向低温偏移, X_c 增大。综合以上结果分析,共混薄膜与纯

Tab.2 Mechanical properties of PLLA, PLDL and PLDLXS blended films

| Sample | Thicknes/ μm | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% | Elastic modulus/MPa |
|----------|-------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| PLLA | 72.2 \pm 2.0 | 53.3 \pm 3.6 | 5.9 \pm 1.8 | 1895 \pm 53 |
| PLDL | 71.4 \pm 1.9 | 27.8 \pm 1.0 | 52.7 \pm 0.9 | 1379 \pm 78 |
| PLDL0.2S | 73.8 \pm 1.2 | 23.4 \pm 1.2 | 33.8 \pm 1.4 | 1148 \pm 92 |
| PLDL0.5S | 75.6 \pm 0.8 | 22.4 \pm 0.7 | 22.6 \pm 1.2 | 1061 \pm 77 |
| PLDL1.0S | 77.6 \pm 1.5 | 21.1 \pm 1.3 | 18.8 \pm 1.7 | 1024 \pm 98 |

Tab.3 Oxygen permeability of PLLA, PLDL and PLDLXS blended films

| Sample | Thickness/ μm | 4 °C | | 23 °C | |
|----------|--------------------------|--|--|--|--|
| | | OTR /($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) | OP $\times 10^{-8}$ /($\text{cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) | OTR /($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) | OP $\times 10^{-8}$ /($\text{cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) |
| PLLA | 85.4 \pm 0.5 | 242 \pm 14 | 0.85 | 487 \pm 23 | 1.71 |
| PLDL | 85.6 \pm 0.8 | 376 \pm 29 | 1.32 | 643 \pm 26 | 2.26 |
| PLDL0.2S | 86.6 \pm 0.6 | 295 \pm 16 | 1.05 | 568 \pm 20 | 2.02 |
| PLDL0.5S | 87.1 \pm 0.3 | 248 \pm 15 | 0.89 | 514 \pm 17 | 1.84 |
| PLDL1.0S | 87.8 \pm 0.4 | 219 \pm 12 | 0.79 | 481 \pm 18 | 1.74 |

Tab.4 Water vapor permeability of PLLA, PLDL and PLDLX blended films

| Sample | Thickness/ μm | WVTR/($\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) | WVP $\times 10^5$ /($\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) |
|----------|--------------------------|--|--|
| PLLA | 85.5 \pm 1.2 | 240.9 \pm 24.2 | 1.13 |
| PLDL | 85.9 \pm 1.1 | 182.7 \pm 18.5 | 0.86 |
| PLDL0.2S | 86.8 \pm 0.9 | 169.4 \pm 15.7 | 0.80 |
| PLDL0.5S | 87.4 \pm 0.7 | 146.7 \pm 16.3 | 0.70 |
| PLDL1.0S | 88.3 \pm 1.3 | 112.8 \pm 13.4 | 0.55 |

PLLA 相比, 结晶度较大幅度的降低、材料的柔韧性提高, 有利于其在低温酸奶包装中的应用。

2.3 力学性能分析

良好的力学性能是包装材料必须具备的条件, Fig.3 所示为 PLLA, PLDL 和 PLDLXS 共混薄膜的拉伸应力-应变曲线图, 相关力学参数列于 Tab.2 中。由表可知, 纯的 PLLA 断裂伸长率仅为 5.9%, 拉伸强度为 53.3 MPa, 而弹性模量高达 1895 MPa, 表明 PLLA 是一种刚性强的脆性材料。PLDL 的断裂伸长率随着 PDMS 的引入提高至 52.7%, 而拉伸强度和弹性模量分别降低到 27.8 MPa 和 1379 MPa。这是因为 PDMS 中的 Si—O—Si 键极易内旋, 赋予了 PLLA 更好的柔顺性, 材料的刚性降低。随着 SiO₂ 加入, PLDL0.2S 共混薄膜的断裂伸长率降低到

33.8%, 拉伸强度和弹性模量也呈现下降趋势。且随着纳米 SiO₂ 含量的增加, PLDLXS 共混薄膜的断裂伸长率、拉伸强度和弹性模量逐步下降。这是因为 SiO₂ 含量增大时会发生团聚现象, 从而造成应力集中, 易诱发裂纹的快速发展, 而形成的宏观应力开裂, 导致材料韧性下降^[9]。但与纯的 PLLA 薄膜相比, 断裂伸长率仍增加了 3 倍, PLDLXS 共混薄膜的拉伸强度可以作为包装材料使用。

2.4 氧气透过性分析

薄膜的气体阻隔性对于食品包装来说尤为重要, 在用于大多数黏性食品时要求薄膜具备一定的 O₂ 阻隔性来维持食品品质。Tab.3 总结了低温和常温条件下 PLLA, PLDL 和 PLDLXS 薄膜的 O₂ 透过率和氧气透过系数。总体来看, 随着温度升高, 薄膜

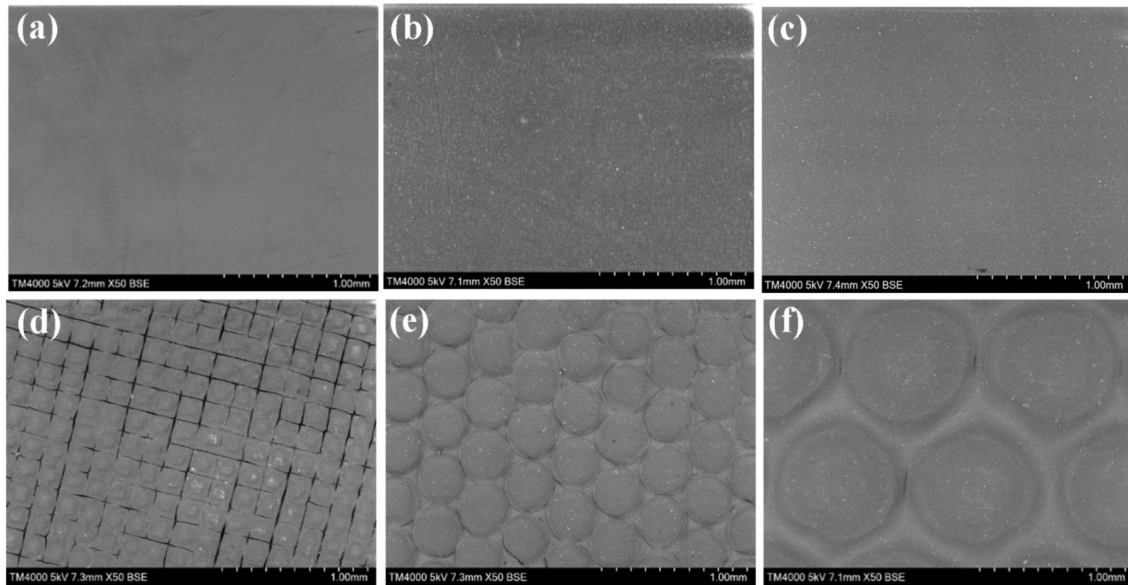


Fig.4 SEM images of (a)PLLA, (b)PLDL, (c) PLDL0.5S,(d) PLDL0.5S-80 and (e) PLDL0.5S-350 and PLDL0.5S-800 blended films

的氧气透过量(*OTR*)呈现倍速增长的趋势。可以看到, 4 °C 时 PLLA 的 *OTR* 值为 $242 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而 23 °C 时, 薄膜的透过量升高至 $487 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。PDMS 引入 PLLA 链段后, 4 °C 时 PLDL 的 *OTR* 值提高至 PLLA 的 1.55 倍。这是因为 PLDL 中的柔性链段引入后, 材料的结晶度下降, 链段运动性增加, 扩大了聚合物内部的自由体积, 使得气体更容易通过这些无定型的区域。此外, PDMS 与 O_2 同为非极性分子, 根据相似相容原理, 非极性与非极性分子间会加快溶解扩散速度, 使得气体更容易透过。

随着 SiO_2 加入, 在 PLDLXS 共混体系中, PLDL0.2S 共混膜在 4 °C 时的 *OTR* 值下降到 $295 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 并且, 在共混膜中 SiO_2 组分占比越高, O_2 透过量越低。PLDL0.2S 薄膜 4 °C 的 *OTR* 值仅为 $217 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 低于纯的 PLLA 膜。这归因于加入的纳

米 SiO_2 延长了气体渗透路径, 粒子也在共混薄膜中诱导成核结晶, 结晶度增大, 使得薄膜的自由体积减小, 从而阻碍了 O_2 分子的透过, 薄膜阻隔性能提高^[20]。当材料用于酸奶等食品包装材料或者辅助材料时, 有利于食品货架期的维持。

2.5 水蒸气透过性分析

对于酸奶这种水性低温产品包装材料或者辅助材料, 水蒸气阻隔性至关重要。PLLA, PLDL 和 PLDLXS 共混薄膜在 23 °C、相对湿度 65% 的 H_2O 透过性能数据列于 Tab.4。在 Tab.4 中, 纯 PLLA 的 H_2O 透过量(*WVTR*)是 $240.9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, H_2O 透过系数(*WVP*)是 $1.13 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。但因 PLDL 三嵌段共聚物中 PDMS 嵌段的引入, PLDL 的 *WVTR* 和 *WVP* 降低, PLDL 的 *WVTR* 值降低至 $182.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。这是因为 PLDL 中的 PDMS 向薄膜表面迁移富集,

Tab.5 Contact angle of PLLA, PLDL and PLDLX blended films

| Sample | Contact angle/(°) | | | |
|----------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Un-hot pressing | μ -80 | μ -350 | μ -800 |
| PLLA | 79 ± 1.6^d | 113 ± 0.8^e | 105 ± 0.9^e | 97 ± 0.7^e |
| PLDL | 110 ± 1.1^c | 138 ± 1.1^d | 129 ± 1.1^d | 121 ± 1.3^d |
| PLDL0.2S | 118 ± 1.6^b | 142 ± 1.1^c | 134 ± 1.6^c | 127 ± 1.6^c |
| PLDL0.5S | 122 ± 1.1^a | 153 ± 0.7^a | 142 ± 1.1^a | 134 ± 1.1^a |
| PLDL1.0S | 119 ± 0.8^b | 148 ± 0.8^b | 139 ± 1.3^b | 130 ± 1.1^b |

note: different superscript letters mean significant difference in vertical

Tab.6 Surface tension of PLLA, PLDL and PLDLX blended films

| Sample | Surface tension/(mN·m ⁻¹) | | | |
|----------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | — | μ -80 | μ -350 | μ -800 |
| PLLA | 36.1±0.9 ^a | 15.4±0.4 ^a | 20.2±0.5 ^a | 24.8±0.4 ^a |
| PLDL | 16.8±0.6 ^b | 3.9±0.3 ^b | 7.4±0.5 ^b | 10.9±0.6 ^b |
| PLDL0.2S | 12.6±0.8 ^c | 2.8±0.3 ^c | 5.2±0.5 ^c | 8.1±0.7 ^c |
| PLDL0.5S | 10.3±0.5 ^d | 0.7±0.1 ^e | 2.6±0.2 ^e | 5.1±0.4 ^e |
| PLDL1.0S | 11.7±0.6 ^e | 1.3±0.1 ^d | 3.3±0.3 ^d | 6.5±0.4 ^d |

note: different superscript letters mean significant difference in vertical

PDMS 具有极强的疏水性能, 导致水分子透过外层渗入的过程大大减缓, 材料的水蒸气透过性能降低。对于 PLDLXS 共混薄膜, 其 *WVTR* 和 *WVP* 因 SiO₂ 加入进一步降低。PLDL1.0S 的 *WVTR* 值降低至 0.55, 约为纯的 PLLA 的 0.5 倍。一方面共混采用的是疏水性 SiO₂, 对水分子有排斥作用; 另外一方面, SiO₂ 加入使得共混材料的结晶度增大, 材料阻隔性提高。这样的 H₂O 阻隔性可以保护水性食品的水分流失, 从而维持食品的口感和品质。

2.6 热压共混薄膜表面的 SEM 分析

为了进一步提升共混膜的表面疏水性, 采用不同尺寸的模压板对薄膜表面进行了处理。并用扫描电镜观察了热压膜表面的微观结构, Fig.4 列出了 PLLA, PLDL 和 PLDL0.5S 共混薄膜的 SEM 扫描图。可看出, 纯的 PLLA 呈现均匀光滑的薄膜表面。PLDL 的表面则因 PDMS 嵌段的引入, 表面呈现出均匀分布的两相结构。进一步随着纳米粒子的混入, 纯的 PLDL0.5S 共混薄膜的表面有明显的纳米级 SiO₂ 团聚成微米级的白色聚集体颗粒, 形成了微纳米级复合粗糙表面。经不同尺寸铝板热压后, PLDL0.5S 共混薄膜呈现出不同的微观形貌, 成功复制了不同模板微阵列的凸起和间隙, 且表面

分布有大量不均匀的纳米疏水 SiO₂ 聚集体的粗糙结构, 这样的表面微结构形貌对制备超疏水性能有重要作用。

2.7 接触角分析

接触角是对固液界面的接触情况的表征, 作为判断液体润湿固体表面程度的重要指标, 薄膜表面接触角越大表明疏水性越好。接触角测试结果列于 Tab.5 中, 反映了不同微观结构和 SiO₂ 的添加量对接触角的影响。未经过表面处理的纯 PLLA 接触角是 79°, 因 PDMS 的引入, 三嵌段共聚物 PLDL 的接触角升高到 110°, 差异显著 ($P < 0.05$)。归因于 PLDL 共聚物中 PDMS 向材料表面迁移、富集, 与水相互排斥, 所以疏水性也随之提高, 接触角增大。由 Tab.5 可知, 当纳米级疏水 SiO₂ 添加量为 0.5% 时, 薄膜的接触角达到 122°, 之后继续增加 SiO₂ 的用量, 接触角反而下降。推测是由于纳米级疏水 SiO₂ 添加量达到一定量时, 部分颗粒在薄膜内, 剩余部分则在膜表面团聚, 影响了薄膜表面微观结构, 使薄膜与水的接触角变小, 疏水性下降。

从 Tab.5 可以看到, 经不同尺寸模板热压后, 所有薄膜接触角均高于未经热压的共混膜。但对于同一共混材料, 随着模压板尺寸增大, 接触角呈现

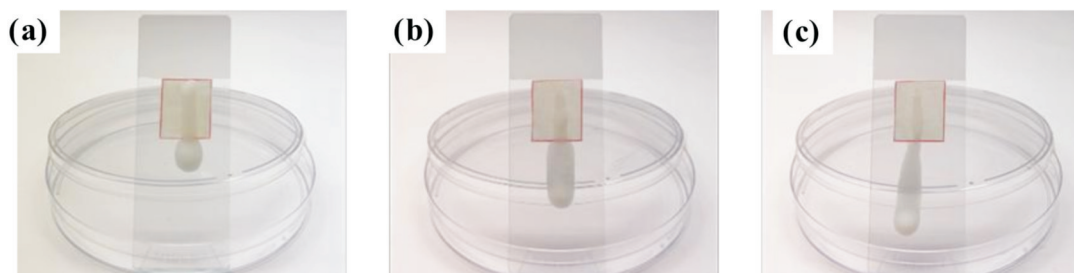


Fig.5 Residual amount of yogurt with different viscosity of (a) 500 mPa·s, (b) 400 mPa·s and (c) 300 mPa·s on the surface of PLDL0.5S μ -80 film after template hot pressing

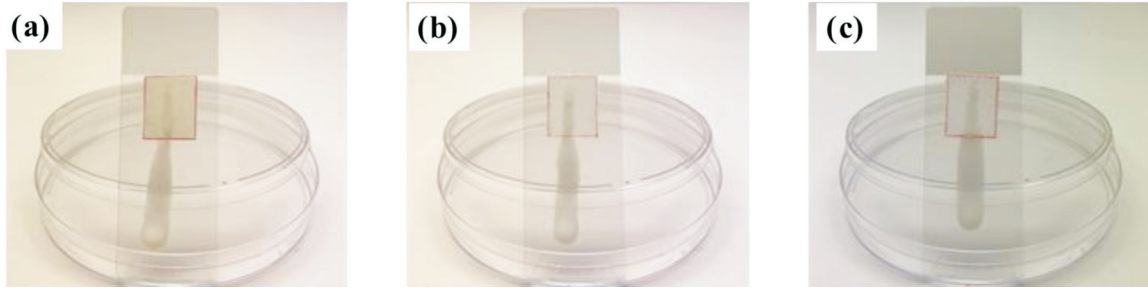


Fig.6 Residual amount of yogurt template at 300 mPa·s on the surface of hot pressing (a) PLDL0.5S μ -80, (b) PLDL0.5S μ -350 and PLDL0.5S μ -800 films

降低趋势。其中, PLDL0.5S 共混薄膜经 μ -80 模板热压后, 疏水性能大幅度提高, 其接触角为 153° , 呈现超疏水效果。这主要归因于复制模板表面较小的微米级的凸起以及纳米级疏水 SiO_2 无规则堆积使得表面的粗糙度增大, 表面的粗糙结构能够包裹一部分空气, 使薄膜表面与水滴形成了空气层, 能够托持水滴, 提高其疏水性能。这与陈涛等^[14]制备的超疏水 PLLA/ SiO_2 复合膜的粗糙结构符合, 说明微纳结构对超疏水材料的制备起到了决定性作用。

2.8 表面张力分析

PLLA, PLDL 和 PLDLX 共混薄膜表面张力的测试结果如 Tab.6 所示。用于衡量液滴与固体表面相互作用关系, 接触角越高的薄膜, 其表面张力越低, 水性能越好。由表可知, 纯 PLLA 薄膜未经表面处理的表面张力是 36.1 N/m , PLDL 共聚物薄膜因 PDMS 的引入, 表面张力显著降低 ($P < 0.05$)。随着 SiO_2 的混入, PLDLX 共混薄膜的表面张力呈先增大后减小的趋势。经不同尺寸热压板处理后, 各薄膜表面张力均降低。但对于同一薄膜, 随着热压板尺寸的增大, 表面张力又呈现增大的趋势。其中, PLDL0.5S 共混薄膜经 μ -80 模板热压后, 表面张力最小, 约为 0.7 N/m 。这表明纳米级疏水 SiO_2 不仅可以增加共混薄膜表面微纳级的粗糙度, 还可以降低其表面张力, 所以能够进一步提高其疏水性能。薄膜的接触角越大其表面张力越低, 低表面张力材料有利于超疏水材料的制备; 但材料仅具备低表面张力这一点还不足以实现超疏水性, 材料表面还需具有微纳米级粗糙度, 在都满足的前提下, 其表面才能具备超疏水性。

2.9 酸奶在不同薄膜表面微观结构上的残留量分析

Fig.5 是不同黏度的酸奶在经 μ -80 模板热压后的 PLDL0.5S 共混薄膜表面残留量的实际效果图。

从 Fig.5 和 Tab.7 中可以观察到黏度为 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 和 $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的酸奶在同一接触面的残留量不同, 残留量分别是 23.6% , 17.9% 和 9.4% 。这说明酸奶残留由薄膜表面性能和酸奶黏度共同决定, 二者匹配可以减少黏性食品的残留。Fig.6 为 $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 酸奶在不同热压 PLDL0.5S 膜表面的残留情况, 从图中可以看到, 这个黏度的酸奶在 PLDL0.5S μ -80 表面残留最少, 约为 9.4% 。

Tab. 7 Residual amount of different viscosity yogurt on the surface of PLDL0.5S film with different hot pressing

| Viscosity/ (mPa·s) | PLDL0.5S μ -80 | PLDL0.5S μ -350 | PLDL0.5S μ -800 |
|--------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 500 | 29.3 | 20.9 | 28.9 |
| 400 | 17.9 | 18.3 | 22.8 |
| 300 | 9.4 | 11.1 | 18.2 |

Tab.7 是总结了不同黏度的酸奶在经不同模板热压后在 PLDL0.5S 共混薄膜表面的残留量。由 Tab.7 可知, 黏度较小的 $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 和 $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 酸奶随着热压模板尺寸的增大, 残留量呈现逐渐增大的趋势, 在经 μ -80 模板热压的 PLDL0.5S 共混薄膜表面残留量最少。当酸奶黏度增大到 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 酸奶在 PLDL0.5S μ -350 表面残留量最低约为 20.9% 。这说明可以通过提高薄膜表面的接触角来减小酸奶的黏附性, 与郝利荣^[51]研究的减少酸奶黏附的酸奶杯得出的结论相符合。但酸奶残留量还与薄膜表面的微阵列结构与酸奶黏度密切相关。当酸奶的黏度较大为 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 经 μ -350 模板热压后薄膜表面凸起微结构达到合适的大小, 酸奶下面形成的空气层能够托持酸奶, 使酸奶无法渗入薄膜, 酸奶残留量降低。当酸奶黏度较低为 $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时, 黏附于经 μ -350 和 μ -800 模板热压后的薄膜表面, 由于酸奶的黏度较低, 而模板的尺寸较大, 包括凸起的直径及凹凸间隙, 导致低黏度的酸奶流

到间隙中无法滑落,有较多的酸奶黏附薄膜的表面。说明酸奶黏度与模板凹凸间隙和凸起尺寸相匹配才可降低酸奶残留量。

3 结论

PDMS 的引入改善了 PLLA 的柔韧性,纳米 SiO₂ 加入增加了薄膜的粗糙度,降低了表面张力,同时 O₂ 和水蒸气透过性有所降低。薄膜表面凸起单元尺寸与疏水性有密切关系,达到 80 μm 时显示出超疏水性,进一步增大凸起尺寸,疏水性降低。酸奶黏附量由接触面和黏度共同决定,进一步细化表面,凸起尺寸减小更有利于酸奶的滚动。

参考文献:

- [1] 朱蓓薇, 李尧, 谭明乾, 等. 仿生可食用超疏水界面及其制备方法: 中国, 106984511A[P]. 2017-07-28.
- [2] 吴倩. 蛋白质基超疏水表面在生物大分子结晶及食品包装中的应用[D]. 西安:陕西师范大学, 2018.
Wu Q. Protein-based superhydrophobic surfaces for biomolecule crystallization and food packaging [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2018.
- [3] 胡涛. 绿色超疏水材料的制备及其性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.
Hu T. Preparation and properties of green superhydrophobic materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [4] 韩永生, 郝利荣, 郭利春. 聚四氟乙烯、硅油共同改性聚苯乙烯包装材料的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 33-34.
Han Y S, Hao L R, Guo L C. Study on PTFE and silicone oil modified polystyrene packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 33-34.
- [5] Razavi M, Wang S Q. Why is crystalline poly(lactic acid) brittle at room temperature?[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 5429-5441.
- [6] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening polylactide[J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48: 85-108.
- [7] 常亚芳. 不良溶剂辅助相分离法构建多尺度的聚L-乳酸超疏水表面[D]. 郑州:郑州大学, 2016.
Chang Y F. Construction of multi-scale poly-L-lactic acid superhydrophobic surfaces by poor solvent-assisted phase separation[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [8] 薛立新, 高爱林, 赵永青, 等. 一种基于立构复合晶构建聚乳酸膜超疏水界面的制备方法: 中国, 105646920A[P]. 2016-06-08.
- [9] 孟鑫, 谈书航, 曹齐茗, 等. 基于静电纺的超疏水超亲油串珠结构聚乳酸薄膜的制备及性能研究[J]. *中国塑料*, 2019, 33(4): 48-53.
Meng X, Tan S H, Cao Q M, et al. Preparation and properties of super-hydrophobic and super-lipophilic poly(lactic acid) electrospun fiber films with bead structure[J]. *China Plastics*, 2019, 33(4): 48-53.
- [10] 邱丽清. 基于聚乳酸接枝共聚物及其纳米杂化物疏水涂层表面结构的调控[D]. 福州:福建师范大学, 2015.
Qiu L Q. Modulation of the surface structure of hydrophobic coatings based on poly(lactic acid) graft copolymers and their nanohybrids[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2015.
- [11] 陈涛, 杨胜都, 李亮亮, 等. 聚乳酸/二氧化硅超疏水材料的制备及其性能研究[J]. *高分子通报*, 2020(7): 56-62.
Chen T, Yang S D, Li L L, et al. Preparation and properties research of PLLA/SiO₂ super-hydrophobic materials[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2020(7): 56-62.
- [12] 吴单, 王婷兰, 王婧琳, 等. 一种基于立构复合及自组装方法构筑的耐受性疏水表面[J]. *应用化学*, 2019, 36(6): 622-630.
Wu D, Wang T L, Wang J L, et al. A tolerant hydrophobic surface based on a laminar composite and self-assembly method. *Applied Chemistry*, 2019, 36(6): 622-630.
- [13] Zhai S, Zhai B, An Q. Effect of preparation conditions on structural properties of PMHS-TEOS hybrid materials[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 59: 480-487.
- [14] Furukawa T, Sato H, Murakami R, et al. Raman microspectroscopy study of structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends [J]. *Polymer*, 2006, 47: 3132-3140.
- [15] Fujita M, Qi G, Verkerk U H, et al. Selective syntheses of partially etherified derivatives of tetrakis(2-hydroxyphenyl) ethene. an alternative to the calix[4]arene ligand system[J].

- Organic Letters, 2004, 6: 2653.
- [16] Zhang S, Hou Z, Gonsalves K E. Copolymer synthesis of poly(L-lactide-b-DMS-L-lactide) via the ring opening polymerization of L-lactide in the presence of α,ω -hydroxypropyl-terminated PDMS macroinitiator[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34: 2737-2742.
- [17] Furukawa T, Sato H, Murakami R, *et al.* Raman microspectroscopy study of structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends [J]. Polymer, 2006, 47: 3132-3140.
- [18] Lv H, Song S, Sun S, *et al.* Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27: 1156-1163.
- [19] Romero-Ibarra I C, Bonilla-Blancas E, A Sánchez-Solís, *et al.* Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2012, 48: 670-676.
- [20] Cao Y, Salvini A, Camaiti M. One-step fabrication of robust and durable superamphiphobic, self-cleaning surface for outdoor and in situ application on building substrates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 591: 239-252.

Construction of Super-Hydrophobic Poly (lactic acid) and Its Adhesion Effect of Yogurt

Xueyan Yun, Ruru Zhang, Yangyang Wang, Huiru Zhang, Tungalag Dong

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: Sticky food is prone to residue on the surface of packaging material, affecting the consumer experience while not conducive to the recycling of materials. This research aimed at preparing super-hydrophobic poly(lactic acid)(PLLA) by the combination of copolylyzation, blending and hot pressing. The PLLA-PDMS-PLLA (PLDLx) triblock copolymer was synthesized by ring-opening polymerization of lactide (LA) with hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) as initiator. The copolymer was further blended with different contents of nano hydrophobic silica (SiO_2) to improve its hydrophobicity. Finally, different surface structures were constructed by hot pressing. The structure, composition, molecular weight, mechanical properties, gas barrier property and contact angle of the composite films were characterized. Results show that the composite films keep better flexibility and the maximum elongation at break is increased about 10 times; the water vapor and O_2 permeability are decreased slightly. Moreover, the contact angle of the PLDL0.5S μ -80 blending film reaches 153° , suggesting a super-hydrophobicity. The residual rate of yogurt with $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ viscosity decreases to only 9.4%.

Keywords: poly(lactic acid); poly-dimethylsiloxane; contact angle; super-hydrophobicity; residual rate of yogurt