

http://pmse.scu.edu.cn

PLBI/PDBI薄膜的立构复合结晶对其热学性能、力学性能和阻隔性能的影响

杜佳慧, 孙滔, 郭久实, 吴怡锋, 任思颖, 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:将聚(衣康酸丁二醇酯)共聚物(PBI)分别引入到聚(L-乳酸)(PLLA)和聚(D-乳酸)(PDLA)主链中,合成出等分子量的聚(乳酸-衣康酸丁二酯)共聚物——PLBI和PDBI,将两者共混制备成不同比例的PLBI/PDBI薄膜。随着PLBI与PDBI共混比例的增加,总结晶度(X_{total})呈现先增长后下降趋势,PLBI/PDBI50%能形成完全的立构复合晶体(SC)结构, X_{total} 最高为32.44%,熔点高达189℃,热学性能大幅度提高。断裂伸长率先降低后增加,PLBI/PDBI共混薄膜在拉伸强度不变的情况下,断裂伸长率最高增大14倍为185%;PLBI/PDBI50%的拉伸强度为36.5 MPa,弹性模量达1014 MPa,表现为脆性断裂。阻隔性能先增强后减弱,PLBI/PDBI50%薄膜的 O_2 透过量降低至102 cm³/(m²·d),紫外线透射率降低至11.39%, O_2 透过量 and 紫外线透过率降低为PLBI或PDBI薄膜的50%,显著改善了PLLA的阻隔性能。

关键词:聚乳酸;立构复合结晶;聚衣康酸丁二醇酯;热学性能;力学性能;阻隔性能

中图分类号: TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)01-0061-09

聚(L-乳酸)(PLLA)是最有前途的石油基替代品,具有可再生性、生物降解性等优点^[1]。然而PLLA耐热性差、结晶速率慢、韧性较差、气体阻隔性低,极大地限制了其在包装领域的应用^[2]。为改善PLLA缺点,同时降低成本,常采用共混来进行改性^[3]。

其中,PLLA和聚(D-乳酸)(PDLA)共混是一种能有效提高PLLA物理性能的方法^[4]。Ikada等^[5]将PLLA和PDLA进行共混,首次报道了立构复合聚乳酸(sc-PLA)。立构复合晶(SC)可作为成核剂,加快结晶速率,提高PLLA的结晶度。Song等^[6]制备的PLLA/PDLA共混物的结晶度比PLLA高54.31%。结晶度越大,薄膜的阻隔性能越强^[7]。sc-PLA的熔融温度(T_m)比同质聚乳酸(hc-PLA)高约50℃,因此sc-PLA具有比hc-PLA更好的耐热性能和一定的韧性和抗冲击强度^[8,9]。改变SC晶体含量可以改善材料的热学性能、力学性能、气体阻隔性能。

目前对于PDLA/PLLA共混体系已有很多研究。Fu等^[10]证明SC晶体的引入虽能提高PLLA的拉伸强度,但韧性改善效果仍有不足。引入柔性链段协同SC晶体共同作用,有望进一步提高PLLA的力学性能。Wei等^[11]将聚(丁二烯)(PB)引入PLLA中得到PLLA/PDLA-PB-PDLA薄膜,与PLLA相比,在拉伸强度没有明显降低的情况下断裂伸长率最高提高10倍。Liu等^[12]将柔性链段聚(乙二醇)(PEG)引入PDLA中,当PLLA中加入30%或40%的PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA时,拉伸强度保持不变,断裂伸长率从6%提高到100%以上,证明SC晶体和柔性PEG链段的引入加速了PLLA结晶的同时提高了PLLA的韧性。进一步地,Jiao等^[13]引入PEG,制备了PLLA-*b*-PEG-*b*-PLLA和PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA聚合物,再将两者按照质量比1:1进行溶液浇铸成膜,与对应的PDLA/PLLA共混体系相比,虽断裂伸长率增加到

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0247

收稿日期: 2023-12-27

基金项目: 内蒙古自治区青年科技人才发展项目(创新团队NMGIRT2310);国家自然科学基金资助项目(21965026, 52163012);

内蒙古自治区科技计划(2021GG0337);内蒙古自治区研究生科研创新项目(S20231093Z)

通讯联系人: 董同力嘎, 主要从事高分子材料、食品保鲜与安全控制技术研究, E-mail: dongtlg@imau.edu.cn

211%,但是拉伸强度降低了1倍。综上所述,目前学者大多研究SC晶体协同柔性链段对力学性能的影响,与阻隔性能的关系却鲜有报道。

聚(衣康酸丁二酯)(PBI)是一种柔性的不饱和生物基脂肪族聚酯,可在高温下打开不饱和键并引入其他功能基团,赋予聚酯新的性能^[14]。若将PBI引入至PLLA主链中,能促进链段之间交联作用,降低PLLA的结晶能力,对改善其力学性能具有重要意义。本课题组前期工作中,将PBI和PLLA进行溶液共混后,PLLA/PBI断裂伸长率最大可达371.8%,证明PBI可以增韧PLLA^[15]。进一步地,PBI引入PLLA链段中合成聚(乳酸-衣康酸丁二酯)共聚物(PLBI),其力学和气体阻隔性能都有所改善^[16]。再将PLLA与PLBI共混制备成膜,与PLLA相比,断裂伸长率可增大14倍, O_2 透过量最大可降低 $1/2$ ^[17]。

本文通过熔融缩聚法成功合成PLBI和PDBI聚合物,再通过溶液浇铸法制备PLBI/PDBI共混薄膜,利用DSC,WAXD,TGA等手段探究了PLBI与PDBI不同共混比例引起的SC晶体含量变化对共混薄膜热学性能、力学性能、阻隔性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

左旋乳酸(L-LA,液体,纯度 $\geq 90\%$)、右旋乳酸(D-LA,液体,纯度 $\geq 90\%$)、氯化亚锡二水合物(Sn-

$Cl_2 \cdot 2H_2O, \geq 99.9\%$)、对甲苯磺酸一水合物($C_7H_8O_3S \cdot H_2O, \geq 98.5\%$):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;衣康酸(IA)、1,4-丁二醇(BDO, $\geq 99.9\%$):美国西格玛-奥德里奇公司;三氯甲烷(CH_2Cl):分析纯,上海国药集团。

1.2 实验过程

1.2.1 低聚(L-乳酸)和低聚(D-乳酸)的合成:在装有机械搅拌器和氮气入口的2 L反应烧瓶中加入L-乳酸(700 g)。用真空泵按照从右到左的顺序对反应装置进行脱气,并用高纯度氩气吹扫3次。首先在40 kPa下加热至110 °C约1 h,然后在13 kPa下加热至150 °C约2 h,最后在4 kPa下脱气4 h得到低聚(L-乳酸)(OLA)。将L-LA换成D-LA,重复上述步骤即可得到ODA,反应过程如图1所示。

1.2.2 聚衣康酸丁二酯的制备:将64.4 g衣康酸、50 g 1,4-丁二醇和适量对苯二酚(质量分数0.5%)加入500 mL三口烧瓶中,密封装置。用真空泵对烧瓶进行脱气,并用高纯度氩气吹扫3次。然后,在持续的氩气吹扫下将系统加热至150 °C约2 h,随后在1 kPa的压力下脱气4 h,得到的澄清黄色液体即为PBI,反应过程如图1所示。

1.2.3 PLBI和PDBI聚合物的合成:称量适当质量的OL-LA(质量分数92%)、PBI(质量分数8%)和催化剂($SnCl_2 \cdot 2H_2O/TSA$,质量分数0.5%),放入配有机械搅拌器、氮气入口、油循环控温装置和真空泵的2

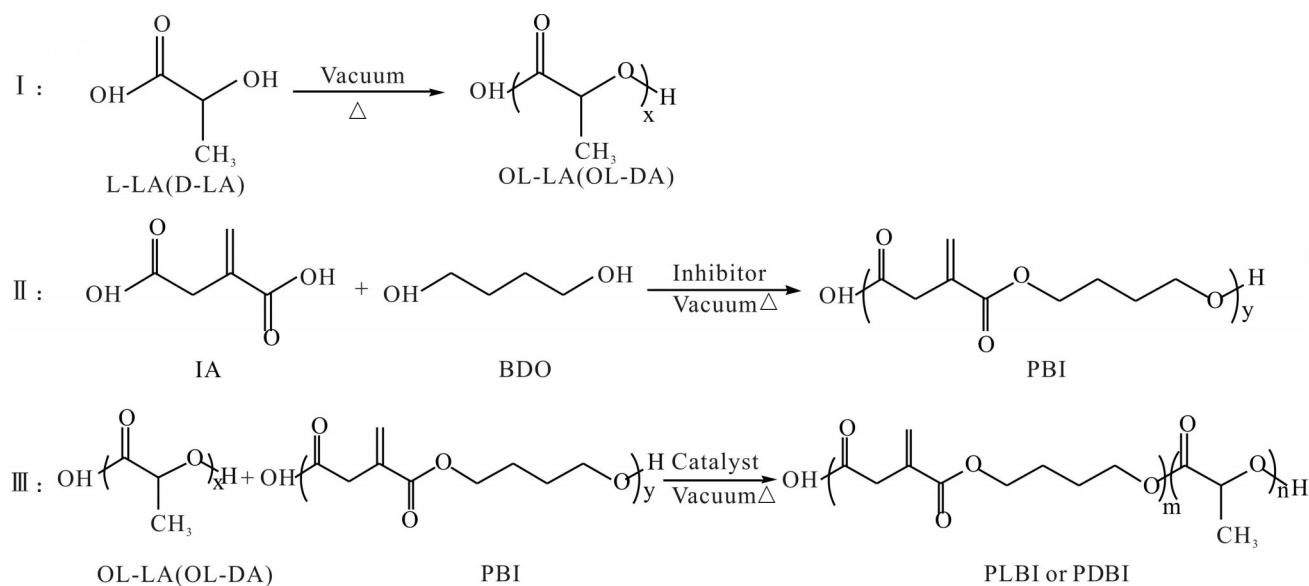


Fig. 1 Preparation of PLBI or PDBI copolymers

L 间歇式反应器中。反应器的温度逐渐升高到 180 °C; 随后, 压力逐步降低到 3 kPa, 总反应时间为 20 h, 得到 PLBI 聚合物。将 OL-LA 换成 OD-LA, 重复上述步骤即可得到 PDBI 聚合物, 反应步骤(I, II 和 III) 如 Fig.1 所示。

1.2.4 薄膜制备: 将 PLBI 和 PDBI 这 2 种干燥好的聚合物(总质量为 2.5 g) 按照质量比(1:3, 1:1 和 3:1), 用氯仿(80 mL) 进行溶液混合并浇铸在模具中。待氯仿挥发后, 将薄膜从模具中取出, 放入真空干燥箱干燥 30 d 左右。

1.3 测试与表征

1.3.1 相对分子质量测试: 平均分子量(M_n, M_w) 和聚合物分散指数(PDI) 通过凝胶渗透色谱法(GPC, LC-20ADXR, 日本岛津公司) 测定。洗脱液流速为 1.0 mL/min 的四氢呋喃($\geq 99.5\%$, 含 250×10^{-6} BHT 稳定剂, GC 级); 进样量为 50 μ L, 质量分数为 0.25%; 柱温为 40 °C; 标准物质为聚苯乙烯。

1.3.2 核磁共振分析($^1\text{H-NMR}$): PLBI 和 PDBI 共聚物质子的化学位移和综合面积采用核磁共振光谱测定, 以确定合成共聚物的结构组成。在该实验中, 使用的是德国布鲁克公司生产的 400 Hz Avance2B 型核磁共振波谱仪, 在氘代氯仿(CDCl_3) 溶剂中对 PLBI 和 PDBI 聚合物进行分析。

1.3.3 差示扫描量热分析: 使用差示扫描量热仪(DSC, DSC-Q20 型, 美国 TA 公司) 测定。将这几种共混薄膜称取 6~8 mg 密封在铝制干锅中。非等温结晶程序: 第 1 次升温从 -50 °C 加热到 230 °C 消除热历史, 第 1 次降温是从 230 °C 冷却到 -50 °C, 第 2 次升温再从 -50 °C 加热到 230 °C。加热和冷却速度设定为 10 °C/min。SC 晶体的结晶度(X_{SC})、HC 晶体的结晶度(X_{HC}) 和总结晶度(X_{total}) 计算结果见式(1)~(3),

$$X_{\text{SC}} = \frac{\Delta H_{\text{SC}}}{W_f \Delta H_{m0}} \quad (1)$$

$$X_{\text{HC}} = \frac{\Delta H_{\text{HC}}}{W_f \Delta H_{m0}} \quad (2)$$

$$X_{\text{total}} = X_{\text{SC}} + X_{\text{HC}} \quad (3)$$

式中: ΔH_{m0} ——纯的聚合物在理想状态下 100% 结晶时的热焓值, HC 晶体和 SC 晶体的 ΔH_{m0} 分别是 93 J/g 和 142 J/g^[18]; 实际结晶比例(W_f)——92%。

1.3.4 热重分析: 使用热重及同步热分析仪(TGA,

Mettler-Toledo TGA/DSC 1, 梅特勒-托利多公司) 进行热重分析。在氩气吹扫下升温速率 10 K/min, 气流速度 50 mL/min 下测定样品在 50~600 °C 的热稳定性。

1.3.5 广角 X 射线衍射分析: PLBI/PDBI 共混薄膜的晶体结构采用日本理学仪器株式会社的台式 X 射线衍射分析仪(WAXD) 进行表征。测试采用 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418$ nm); 工作目标电压和电流分别为 40 kV 和 15 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 30^\circ$, 扫描速度 2.0 ($^\circ$)/min。

1.3.6 拉伸性能测试: PLBI/PDBI 共混薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量采用拉伸试验机(XLW (EC), 济南兰光机电技术有限公司) 测量。依据 ASTM-MD882-09, 薄膜厚度约为 55 μ m, 样品被切割成 80 mm \times 5 mm 的长方形条状, 在试验机上以 10 mm/min 的速度进行测试。每组 10 个平行样, 取平均值。

1.3.7 拉伸断面形貌表征: PLBI/PDBI 共混薄膜拉伸后的断裂面采用场发射扫描电子显微镜(FESEM) (Apreo S LoVac, 美国 Thermo Fisher) 进行观察。测试加速电压 5 kV。为了增加导电性, 所有样品在观察前均镀有 10 nm 厚的 Au 层。

1.3.8 气体透过性能测试: PLBI/PDBI 共混薄膜的氧气渗透性由气体渗透性测试仪(VAC-V2, 济南兰光机电技术有限公司) 依据 国标 GB/T1038-2000 进行测定。测试样品厚度为 55 μ m, 测试环境条件为温度 23 °C、相对湿度 50%。

1.3.9 光学性能测试: 以空气为对照测试, PLBI/PDBI 共混薄膜在 200~800 nm 范围内的透射率使用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis, Cary 5000) 测试。根据式(4) 计算薄膜在紫外区间的平均透射率

$$T_u = \frac{1}{m} \sum_{280}^{400} T_w(\lambda) \quad (4)$$

式中: T_u ——薄膜的平均透射率; T_w ——相应波长处的透射率; m ——在 280~400 nm 波长范围内的取点数。

2 结果与讨论

2.1 PLBI 和 PDBI 聚合物的化学结构及其相对分子质量

Tab.1 显示了聚合物的相对分子质量, 其中 M_n 体现的是小分子量的物质在材料中的情况, 而 M_w 更多

的体现大分子量的物质在材料中的情况。GPC结果显示,低聚物OD-LA和OL-LA的 \bar{M}_n 分别为 2.8×10^3 和 2.7×10^3 , \bar{M}_w 分别为 3.6×10^3 和 3.8×10^3 ,PDI分别为1.7和1.5,表明OD-LA和OL-LA具有接近一致的平均分子量。分别将OD-LA,OL-LA与PBI采用熔融缩聚法得到PLBI和PDBI聚合物, \bar{M}_n 分别为 31.1×10^3 和 31.0×10^3 , \bar{M}_w 分别为 68.1×10^3 和 68.0×10^3 ,表明PLBI和PDBI聚合物的相对分子质量基本相同,得到较高的平均分子量可能是由于部分C=C支化形成的长支链结构,分子链之间发生部分C=C支化反应,形成长支链结构,从而在PLLA内部起到“内链扩张”的作用;PDI分别为1.8和1.7,分子量分布较宽,可能是聚合过程部分反应不均匀。

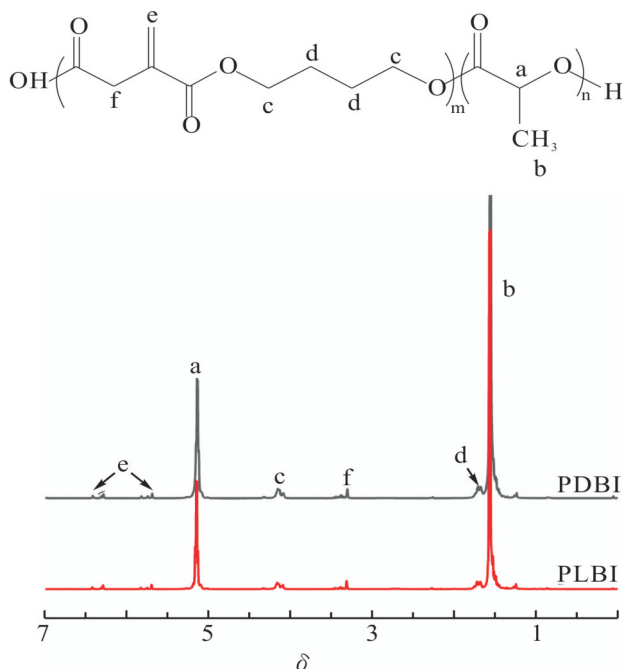


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PLBI and PDBI films

Tab. 1 Molecular characteristics of PLBI and PDBI copolymers

Samples	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	PDI
PBI	2.3	3.6	1.6
OD-LA	2.8	3.8	1.7
OL-LA	2.7	4.3	1.5
PLBI	31.1	68.1	1.8
PDBI	31.0	68.0	1.7

Fig.2为PLBI共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。如图所示, $\delta 1.52$ 的二重峰和 $\delta 5.15$ 的四重峰分别代表b号甲基($-\text{CH}_3$)和a号次甲基($-\text{CH}$)的H质子共振峰。

已知IA和BDO中的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等基团具有一定的吸电子效应,离这些基团越近,氢原子核的电子云密度越低,该H质子的化学位移越大,通过此原理得出, $\delta 1.71, 4.15$ 处是BDO中的c号和d号亚甲基($-\text{CH}_2$)上的H质子共振峰; $\delta 5.70, 6.43$ 是IA中e号乙烯基($=\text{CH}_2$)上H质子共振峰, $\delta 3.31$ 是IA中f号亚甲基($-\text{CH}_2$)上的H质子共振峰。这表明PBI确实嵌入到PLLA链段中,已有多篇文献证明^[16,17],通过计算BDO上 $-\text{CH}_2$ 质子($\delta 4.15$)与PLLA中的 $-\text{H}$ 质子($\delta 5.15$)的积分比,得出PBI在PLLA和PDLA嵌段分子的质量比分别为7.8:92.2和8.2:91.8,接近实际投料比8:92。由此证明PBI链段成功接枝到PLLA链段中,此结果与文献结果一致^[19]。

2.2 PLBI/PDBI共混薄膜的结晶性能

通过WAXD进一步研究了PLBI/PDBI共混薄膜的结晶性能。Fig.3中可以看出,PLBI和PDBI薄膜呈现出典型的缓坡状,无明显衍射峰出现,表明PLBI和PDBI薄膜完全处于无定型状态。 16.7° 为HC晶体反射的衍射峰^[20]。将PLBI和PDBI按照一定比例共混制备成膜,观察到薄膜在 $11.9^\circ, 20.7^\circ$ 和 24° 处出现3个新衍射峰,与SC晶体反射的衍射峰一致^[21]。即PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜同时存在HC晶体和SC晶体,SC晶体衍射峰面积远远大于HC晶体,说明PBI链段的引入促进了SC晶体的形成。PLBI/PDBI50%薄膜中HC晶体衍射峰完全消失,SC晶体的衍射峰变得尖锐,强度增大。说明PLBI与PDBI共混后,与PLBI或PDBI样品相比,薄膜的 X_{total} 得到提高。

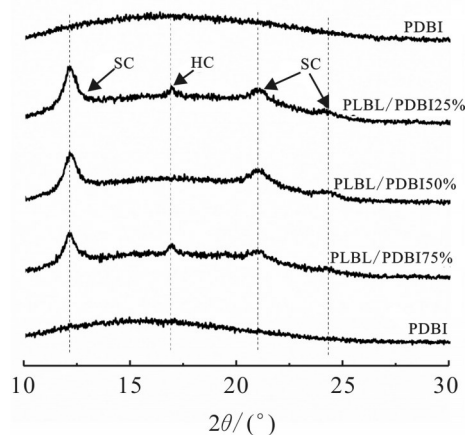


Fig. 3 WAXD patterns of PLBI/PDBI films

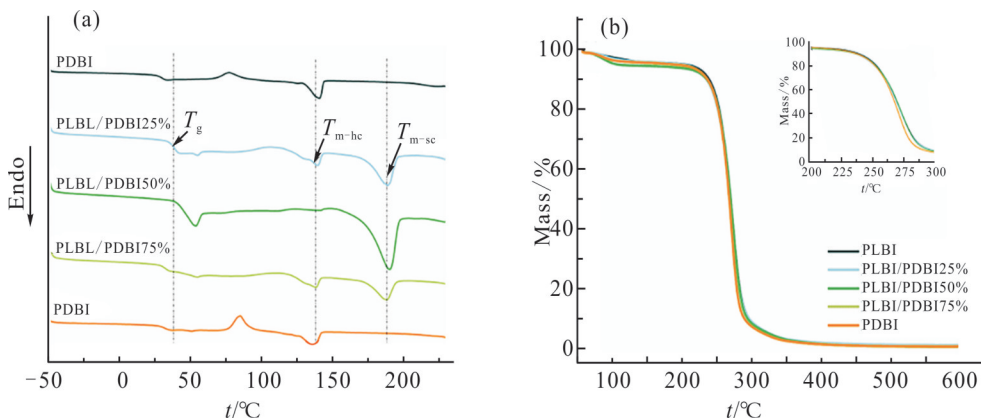


Fig. 4 (a) DSC thermograms of PLBI/PDBI films (the first temperature rise curve); (b) TGA thermograms of PLBI/PDBI films

Tab. 2 Thermal properties of PLBI/PDBI blended membranes

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$\Delta H_i/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{\text{HC}}/\%$	$X_{\text{SC}}/\%$	$X_{\text{total}}/\%$
PLBI	29.92	76.88	13.02	140.3	22			11.71	0	11.71
PLBI/ PDBI25%	38.69	105.97	5.28	139.29	6.22	188.40	20.89	3.01	15.06	18.07
PLBI/ PDBI50%	48.19					189.34	42.38	0	32.44	32.44
PLBI/ PDBI75%	37.32	100.54	10.32	138.09	8.32	188.52	18.88	6.94	12.63	19.75
PDBI	30.12	84.64	20.18	136.39	25.67			8.30	0	8.30

2.3 PLBI/PDBI共混薄膜的热性能

共混薄膜的热学行为用DSC和TGA表征。Fig.4(a)为PLBI/PDBI共混薄膜的DSC升温曲线图,可观察薄膜的热学性能。PLBI和PDBI薄膜只有1个熔融峰(HC晶体), T_m 如Tab.2所示分别为140.3 °C和136.4 °C,升温过程中出现冷结晶峰, T_c 分别为76.88 °C和84.64 °C。将PLBI和PDBI共混后,观察到189 °C处出现新的熔融峰(SC晶体),而文献中报道的PLLA/PDLA的SC晶体的 T_m 往往出现在225 °C处,这表明在引入PBI链段后,对共混薄膜的结晶行为出现影响。

随着PLBI与PDBI共混比例的增加, X_{SC} 和 X_{total} 都呈现先增长后下降的趋势。PLBI/PDBI25%薄膜的 X_{SC} 和 X_{total} 分别为15.06%和18.07%; PLBI/PDBI50%薄膜的 X_{SC} 和 X_{total} 分别为12.63%和19.75%; PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜同时存在HC晶体和SC晶体的熔融峰,SC晶体一直占主导地位, X_{SC} 远远大于 X_{HC} ,而文献中报道的PLLA/PDLA共混

体系中是HC晶体的熔融焓值远远大于SC晶体,进一步说明PLBI与PDBI中PBI链段促进SC晶体的形成,抑制HC晶体的形成。PLBI/PDBI50%薄膜中只有SC晶体的熔融峰,HC晶体熔融峰完全消失, X_{total} 高达32.44%,在所有材料中表现最高,这与WAXD的结果一致,可能是因为SC晶体作为异相成核剂,促进了薄膜的结晶^[22]。

Fig.4(b)为PLBI/PDBI共混薄膜在50~600 °C的热重分析图谱,放大薄膜在200~300 °C的热失重曲线置于图中右上角。随着PLBI与PDBI共混比例的增加,薄膜的热稳定性基本重叠,无明显变化,证明PBI的引入与SC晶体含量的变化不会改变薄膜的热分解性能。

2.4 PLBI/PDBI共混薄膜的力学性能

Fig.5为PLBI/PDBI共混薄膜的应力-应变曲线图,从图中可以直接观察到薄膜受到静拉力时的受力。由Tab.3可知各样品的断裂伸长率、拉伸强度和通过弹性模量公式计算得到的弹性模量。从Fig.5

可知,因为PBI链段的引入,PLBI样品和PDBI样品的拉伸强度分别为18.7 MPa和19.2 MPa,断裂伸长率分别为25.1%和13.1%,表现为韧性断裂。

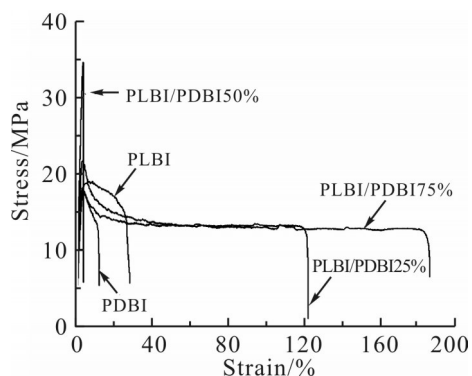


Fig. 5 Stress-strain curves of PLBI/PDBI films

随着PLBI与PDBI共混比例的增加,PLBI/PDBI共混薄膜的拉伸强度和弹性模量都呈现先增加后下降的趋势。PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜的拉伸强度分别为17.4 MPa和21.2 MPa时,弹性模量

分别为503 MPa和675 MPa,断裂伸长率分别为116%和185%,与PLBI或PDBI薄膜相比,拉伸强度基本不变,但弹性模量和断裂伸长率都得到大幅度提高;可能是SC晶体的含量逐渐增大,SC晶体与PBI链段发生交联,加强了分子链的缠绕程度,在不牺牲薄膜刚性的情况下提高了其柔韧性。PLBI/PDBI50%薄膜拉伸强度达到最大36.5 MPa,是PLBI或PDBI薄膜的2倍,断裂伸长率最低达到3.87%,表现为脆性断裂。PLBI/PDBI50%薄膜表现为刚性材料,可能是SC晶体作为成核剂,达到异相成核的效果,大部分PLBI链段处于结晶状态,结晶度增大,材料的刚性也随之增大,柔韧性变差。

2.5 PLBI/PDBI共混薄膜的断裂形貌

Fig.6(a)和Fig.6(e)可以清楚地看到,PLBI和PDBI共聚物因为有PBI的引入,其断裂面相对粗糙,且出现少量丝状物质。Fig.6(b)和Fig.6(d)分别对应PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜,断裂表面变

Tab. 3 Tensile properties of PLBI/PDBI films

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa
PLBI	18.7±1.6	25.1±2.6	228.3±4.8
PLBI/PDBI25%	18.5±1.3	116.9±4.3	503.0±12.6
PLBI/PDBI50%	36.5±1.6	3.8±0.6	1014.0±23.7
PLBI/PDBI75%	21.1±0.6	185.3±3.8	675.1±12.3
PDBI	18.2±1.1	13.2±1.1	563.4±11.8

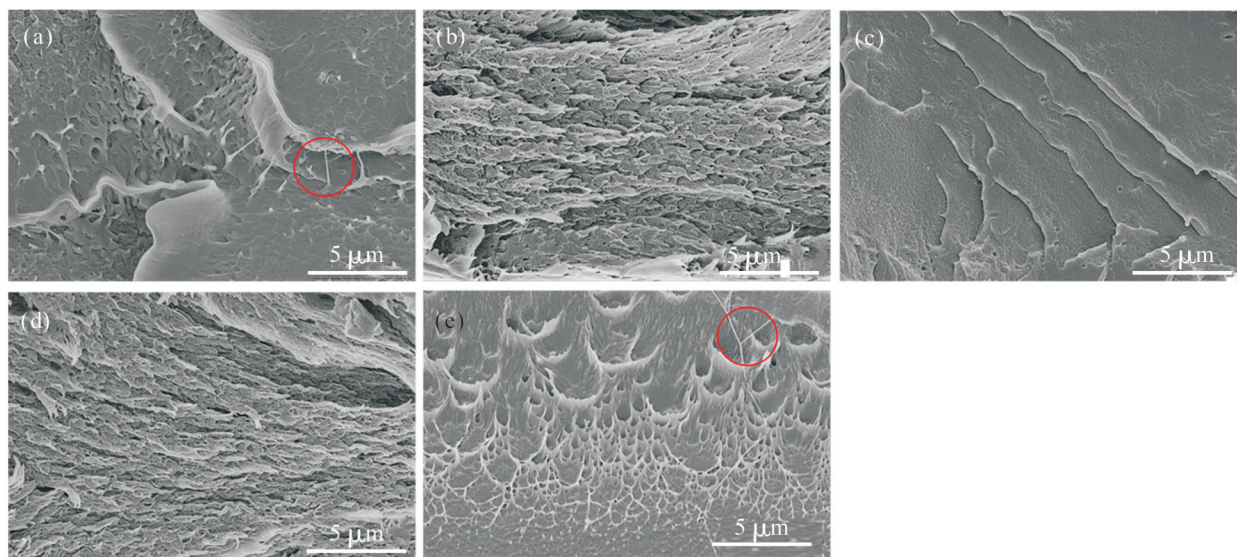


Fig. 6 SEM micrographs of tensile specimens' fracture surface of (a) PLBI, (b) PLBI/PDBI25%, (c) PLBI/PDBI50%, (d) PLBI/PDBI75% and (e) PDBI film

得更加粗糙,呈现出大量的韧窝状纤维状形貌,可能是PLBI和PDBI薄膜中PBI链段和SC晶体发生交联,分子缠绕程度增大,也验证了拉伸测试结果。PLBI/PDBI50%薄膜如Fig.6(c),其断裂特征由韧性断裂转变为脆性断裂,可能是SC晶体占据主导地位,结晶度过高,柔韧性大幅度降低,薄膜变脆。

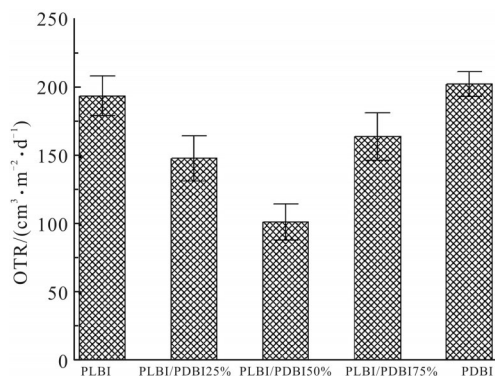


Fig. 7 Gas permeability of PLBI/PDBI films

2.6 PLBI/PDBI共混薄膜的气体阻隔性能

对于薄膜材料,气体透过量越低,气体阻隔性能越强。PLBI/PDBI共混薄膜在23 °C的氧气阻隔性能如Fig.7所示。PLBI和PDBI薄膜的O₂透过量分别为194.5 cm³/(m²·d)和203 cm³/(m²·d),随着PLBI/PDBI共混比例的增加,薄膜的O₂透过量呈现先减小后增大的趋势。PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜

的O₂透过量分别为148.6 cm³/(m²·d),164.7 cm³/(m²·d);PLBI/PDBI50%薄膜的O₂透过量降至最低为102 cm³/(m²·d)。材料对气体的阻隔性增强,但阻隔性增加的原因各不相同。从DSC和WAXD图可得,SC晶体作为异相成核剂,加速材料结晶,结晶度增大,分子链活动减少,分子间自由体积降低,导致PLBI/PDBI共混薄膜相比于PLBI或PDBI样品的O₂阻隔性能都增大,其中PLBI/PDBI50%薄膜SC晶体占据主导地位,结晶度达到最大,其对于氧气的阻隔性能最强。

2.7 PLBI/PDBI共混薄膜的光学性能

Fig.8是经过PLBI/PDBI共混薄膜遮挡后的风景画图片。PLBI和PDBI薄膜无色透明;随着结晶度的增加,PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜的不透明度增加;PLBI/PDBI50%薄膜的结晶度最大,不透明度增加到最大,颜色发白。薄膜结晶度越大,颜色越不透明,阻隔紫外线的能力越强,这与DSC,WAXD测试中PLBI/PDBI50%薄膜的X_{total}最大的结果可相互验证。

通常,包装材料要同时衡量紫外线透过率和可见光透过率,Fig.9显示了PLBI/PDBI共混薄膜在紫外光可见光区域的透射光谱。200~400 nm属于紫外波段,PLBI/PDBI共混薄膜的平均紫外透过率随着

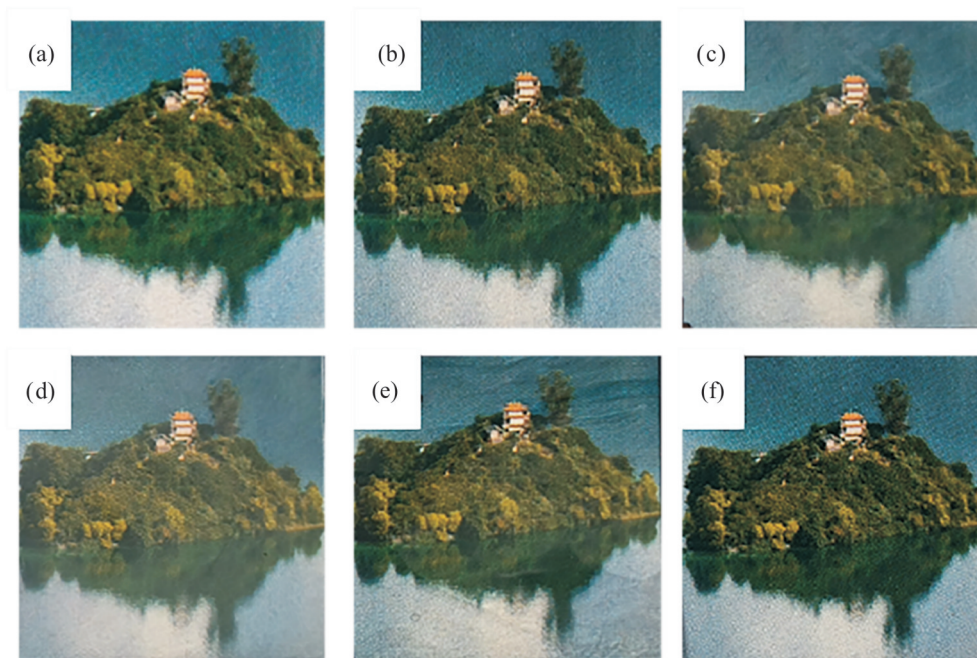


Fig. 8 UV-vis transmittance curves of PLBI/PDBI films. Images of the emblem covered with (a) none, (b) PLBI film, (c) PLBI/PDBI25% film, (d) PLBI/PDBI50% film, (e) PLBI/PDBI75% film and (f) PDBI film

共混比例的增加呈现先增长后下降的趋势,分别是47.83%, 23.67%, 11.39%, 21.54%和50.30%, PLBI/PDBI50%的结晶度最大,其平均紫外光透射率最低为11.39%,紫外屏蔽性能最佳。400~760 nm属于可见光波段,其中600 nm波长处的透射率通常被用作薄膜材料透明度的指标^[23]。PLBI和PDBI薄膜在600 nm处的透射率分别为88%和91%;随着PLBI与PDBI共混比例的增加,PLBI/PDBI25%和PLBI/PDBI75%薄膜的透射率逐渐下降为65%和63%;PLBI/PDBI50%薄膜对应的DSC测试结果结晶度最大,在600 nm处的透射率为34%,可见光阻隔性能最好,结果与图像照片效果一致。

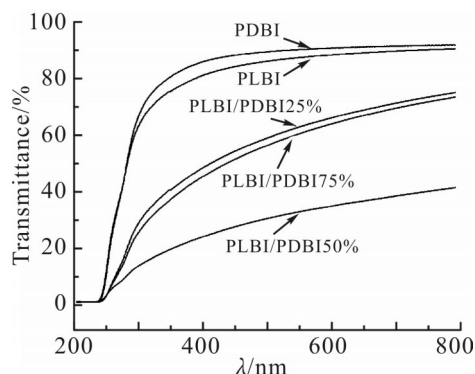


Fig. 9 UV-vis transmittance spectra of PLBI/PDBI films

3 结论

本文通过熔融缩聚法合成了等分子量的PLBI和PDBI聚合物,按照不同比例制备了PLBI/PDBI共混薄膜。通过PLBI与PDBI共混比例的改变即立构复合晶体(SC晶体)含量的变化,调控薄膜的热学性能、力学性能和阻隔性能。PLBI与PDBI共混比为1:1时,薄膜结晶度提高4倍,热稳定性提高。PLBI与PDBI共混后,PLBI/PDBI50%共混薄膜为刚性材料,其它共混比例薄膜的柔韧性大大提高,在拉伸强度不变的情况下断裂伸长率最高能增大14倍;拉伸强度和弹性模量都提高了2~3倍,薄膜的刚性增大。O₂和紫外线阻隔能力都提高了1倍,改善了聚乳酸基材料阻隔性能差的问题,对高耐热高阻隔性PLLA基材料的加工制备以及拓宽其应用领域具有重要意义。

参考文献:

[1] Saeidlou S, Huneault M A, Li H, *et al.* Poly (lactic acid) crystallization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37: 1657-

1677.

- [2] Razavi M, Wang S Q. Why is crystalline poly(lactic acid) brittle at room temperature?[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 5429-5441.
- [3] Gurunathan T, Chung J S, Nayak S K. Reactive compatibilization of biobased polyurethane prepolymer toughening polylactide prepared by melt blending[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2016, 24: 87-297.
- [4] Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, *et al.* Investigation of phase transitional behavior of poly (L- lactide)/poly (D- lactide) blend used to prepare the highly- oriented stereocomplex[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 1049-1054.
- [5] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, *et al.* Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides)[J]. *Macromolecules*, 1987, 20: 904-906.
- [6] Song Z, Zhen W. Performance and crystallization kinetics of poly (L- lactic acid) toughened by poly (D- lactic acid)[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37: 1592-1607.
- [7] Park H S, Hong C K. Relationship between the stereocomplex crystallization behavior and mechanical properties of PLLA/PDLA Blends[J]. *Polymers*, 2021, 13: 1851.
- [8] Sakurai M B S, Emailprotected, Emailprotected E, *et al.* Significantly high melting temperature of homopolymer crystals obtained in a poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) (50/50) blend [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(43): 40482-40493.
- [9] Shao J, Sun J, Bian X, *et al.* Modified PLA homochiral crystallites facilitated by the confinement of PLA stereocomplexes [J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 6963-6971.
- [10] Luo Y, Ju Y, Bai H, *et al.* Tailor-made dispersion and distribution of stereocomplex crystallites in poly (l- lactide)/elastomer blends toward largely enhanced crystallization rate and impact toughness [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 6271-6279.
- [11] Wei Y, Wang Z, Zhou S, *et al.* Toughened transparent poly(L- lactic acid)/poly(D- lactide)-b- poly(butadiene)-b- poly(D- lactide) blended film with balanced strength[J]. *Polymer*, 2023, 267: 125695.
- [12] Liu Y, Shao J, Sun J, *et al.* Improved mechanical and thermal properties of PLLA by solvent blending with PDLA- b- PEG- b- PDLA[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 101: 10-17.
- [13] Jiao M, Yang K, Cao J, *et al.* Designing and characterization of Poly(L- lactide)/poly(- caprolactone) multiblock copolymers[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2014, 53: 191-204.
- [14] 王传兴, 朱来响, 高传慧, 等. 聚(衣康酸丁二醇酯癸二酸丁二醇酯)的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(6): 17-21.
- Wang C X, Zhu L X, Gao C H, *et al.* Synthesis and characterisation of poly(butylene glycol itaconate sebacate) [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(6): 17-21.
- [15] 刘博, 胡健, 白佳鑫, 等. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 63-70.
- Liu B, Hu J, Bai J X, *et al.* Preparation and mechanical and thermal properties of crystalline poly(L-lactic acid)/poly(butylene glycol) itaconate blended films with flexibility[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 63-70.
- [16] 杜乐, 胡娅洁, 胡健, 等. UV固化制备聚(L-乳酸)/壳聚糖薄膜及其热学、力学及抑菌性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(8): 38-44.
- Du L, Hu Y J, Hu J, *et al.* Preparation of poly(L-lactic acid)/chitosan films by UV curing and their thermal, mechanical and bacteriostatic properties[J]. China Plastics, 2023, 37(8): 38-44.
- [17] Hu J, Liu B, Sun T, *et al.* Towards ductile and high barrier poly(L-lactic acid) ultra-thin packaging film by regulating chain structures for efficient preservation of cherry tomatoes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251: 126335.
- [18] Fischer E W, Sterzel H J, Wegner G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions[J]. kolloid- Zeitschrift and Zeitschrift Für Polymers, 1973, 251: 980-990.
- [19] Mehtiö T, Anghelescu-Hakala A, Hartman J, *et al.* Crosslinkable poly(lactic acid)-based materials: biomass-derived solution for barrier coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: e44326.
- [20] Hoogsteen W, Postema A R, Pennings A J, *et al.* Crystal structure, conformation, and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers[J]. Macromolecules, 1990, 23: 634-642.
- [21] Brizzolara D, Cantow H J, Diederichs K, *et al.* Mechanism of the stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactide)s[J]. Macromolecules, 1996, 29: 191-197.
- [22] Park H S, Hong C K. Relationship between the stereocomplex crystallization behavior and mechanical properties of PLLA/PDLA blends[J]. Polymers, 2021, 13: 1851.
- [23] Rukmanikrishnan B, Rajasekharan S K, Lee J, *et al.* K-Carrageenan/lignin composite films: biofilm inhibition, antioxidant activity, cytocompatibility, UV and water barrier properties[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 101346.

Effects of Stereocomplex Crystal Formation of PLBI/PDBI Blended Films on Thermal, Mechanical and Barrier Properties

Jiahui Du, Tao Sun, Jiushi Guo, Yifeng Wu, Siying Ren, Xueyan Yun, Tungalag Dong

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

ABSTRACT: Poly(butylene itaconate) copolymer (PBI) was added to the main chains of poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(D-lactic acid) (PDLA) respectively, resulting in the synthesis of poly(lactic acid-butylene itaconate) copolymers, PLBI and PDBI, with equal molecular weight. The copolymers were blended into PLBI/PDBI films with varying mass ratios. As the blending ratio of PLBI and PDBI increases, the total crystallinity (X_{total}) first rises and then falls. PLBI/PDBI50% film can form a completely stereocomplex crystal (SC) structure, with an X_{total} of 32.44%, a melting point of 189 °C, and a remarkable improvement in thermal properties. The elongation at break of PLBI/PDBI blended films first decreases and then increases, reaching the maximum of 185%, which is 14 times higher than that at a similar tensile strength. The tensile strength of PLBI/PDBI50% is 36.5 MPa, and the elastic modulus is 1014 MPa, indicating brittle fracture. The barrier properties first improve and then deteriorate, with the O_2 transmittance of PLBI/PDBI50% film dropping to 102 cm³/(m² · d), and the UV transmittance dropping to 11.39%. The O_2 transmittance and UV transmittance are both 50% lower than those of the PLBI or PDBI films, which greatly enhance the barrier properties of PLLA.

Keywords: poly(lactic acid); stereocomplex crystallization; poly(butylene itaconate); thermal behavior; mechanical performance; barrier performance