http://pmse.scu.edu.cn

聚(L-丙交酯-三亚甲基碳酸酯)/聚乳酸/改性锂藻土复合薄膜的制备及其性能

陈荣盈[1]，张晓波[2]，张鹏浩[3]，李宏利[1]

（1. 云南民族大学 化学与环境学院 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心，云南 昆明 650500；2. 安徽丰原生物技术股份有限公司，安徽 蚌埠 233000；3. 长春理工大学 材料科学与工程学院，吉林 长春 130000）

摘要：以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性的锂藻土(O-Laponite)、聚(L-丙交酯-三亚甲基碳酸酯)(P(LLA-TMC))和聚乳酸(PLA)共混，通过溶液铺膜法制备了P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜。研究了不同含量的O-Laponite对P(LLA-TMC)/PLA共混物体系的结构、形貌及性能的影响。结果表明，随着O-Laponite含量增加，P(LLA-TMC)/PLA(90/10)的弹性模量和拉伸强度提高，且复合薄膜中PLA含量越多，增韧效果越明显。改善了复合薄膜的水蒸气阻隔性、热稳定性、降解速率及界面相容性。复合薄膜的水汽透过率随着O-Laponite含量的增加呈现先下降后上升趋势。当P(LLA-TMC)/PLA(90/10)中O-Laponite的质量分数从0%增加至1.5%，$T_{d5\%}$提高了11.5 ℃，T_{max}提高了22.1 ℃，加快了复合薄膜在碱性条件的降解速率，降解速率提升了大约66.66%。

关键词：改性锂藻土；聚乳酸；三亚甲基碳酸酯；共混改性；复合薄膜

中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0043-10

聚乳酸(PLA)被认为是最有望取代传统石油基聚酯的生物基可降解、可再生高分子材料之一，其具有良好的加工性能、力学性能、生物相容性、透光性等优点，但是也存在着韧性差、断裂伸长率不超过10%、热变形温度低及亲水性差等缺点，限制了其在某些特定领域的应用[1,2]。现今多采用3种改性方法来改善PLA的性能，分别是共混改性[3~5]、共聚改性[6,7]和复合改性[8,9]，提高PLA的韧性可通过与生物可降解的高韧性聚合物共混，这不会破坏其降解性能[10,11]。

聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)是一种具有较高柔韧性的生物可降解类聚酯[12]，三亚甲基碳酸酯与乳酸共聚可有效地提高PLA的韧性[13~15]，且两者都可由生物质原料合成，但是该共聚物通常会出现强度和模量的损失。有研究表明，添加无机纳米填料能更好地改善聚合物的强度和模量，并且还会提高界面相容性和生物可降解性，从而实现材料的优势互补[16,17]。吕若昀等[17]将质量分数为1%的改性蒙脱土(OMMT)以熔融共混的方式添加到聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯(PLA/PBS)共混物中，PLA与PBS的相容性有所改善，且PLA/PBS/OMMT的拉伸强度、冲击强度相比PLA/PBS有所提高。当PLA/PBS中添加1.5%OMMT时，OMMT出现团聚，其插层效果减弱，PBS分散相尺寸变大。目前，利用蒙脱土(MMT)改性PLA的研究较多[9,16,17]，而采用锂藻土(Laponite)改性PLA的相关报道较少，虽然MMT与Laponite两者的结构和性质相似，但是Laponite的分散性更好[18]。前期研究了不同含量的Laponite对3种比例的P(LA-TMC)/PLA性能的影响，结果表明，在PLA含量一定时，加入0.5%~1%的Laponite显著改善了P(LA-TMC)/PLA薄膜的相容性、降解性及热力学性能。但是加入1.5%Laponite的P(LA-TMC)/PLA复合薄

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0150
收稿日期：2024-07-25
基金项目：云南省基础研究专项（202301AT070018）；云南省青年拔尖人才万人计划（YNWR-QNBJ-2019-094）
通讯联系人：李宏利，主要从事生物基高分子、功能高分子材料研究，E-mail: honglili@vip.163.com

膜出现了强度增加、断裂伸长率和界面相容性降低的现象，这是由于添加的Laponite表面含有大量无机离子，表面能高，易团聚导致的[19]。故对Laponite进行改性，并且对选取的改性剂进行了筛选，发现采用十六烷基三甲基溴化铵改性Laponite的效果比采用双羟乙基十二烷基三甲基氯化铵好[18]。因此，本文采用十六烷基三甲基溴化铵对Laponite进行改性，通过溶剂铺膜法制备了P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合材料，研究了O-Laponite添加量(0.5%，1.0%，1.5%)对3种比例P(LLA-TMC)/PLA (90/10，80/20，70/30)复合材料热力学性能、力学性能、气体阻隔性及降解性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸：4032D，$\overline{M}_w$=2.13×10^5，PDI=1.89，美国Nature Works公司；锂藻土：牌号RDS，美国Rockwood公司；十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)：纯度99%，成都市科隆化学品有限公司；硝酸银($AgNO_3$)：纯度99.8%，成都市科隆化学品有限公司；二氯甲烷(DCM)：分析纯，成都科隆化学品有限公司；L-丙交酯(LLA)：纯度99%，荷兰Prak公司；三亚甲基碳酸酯(TMC)：纯度≥99%，四川琢新生物材料研究有限公司。以LLA，TMC为原料，控制LLA与TMC的质量比为70:30，通过开环聚合反应合成P(LLA-TMC)共聚物[15]。

Avance III 400核磁共振波谱仪(^{1}H-NMR)：瑞士布鲁克公司；Waters 515凝胶渗透色谱仪(GPC)：美国WATERS公司；Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)：美国赛默飞尔科技有限公司；STA449F3室温差示扫描量热仪(DSC)：德国NETZSCH公司；CMT4000电子万能拉力试验机：美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 有机改性锂藻土(O-Laponite)的制备[18]：称取一定量的Laponite和十六烷基三甲基溴化铵于装有搅拌器和温度计的反应器中，加入80 mL质量比为1:1的无水乙醇与超纯水的混合溶液，加热至80 ℃回流4 h，之后进行固液分离，用质量比为1:1的无水乙醇与超纯水的混合溶液进行洗涤至无溴离子，通过$AgNO_3$溶液检测无沉淀即可。抽滤得到固体，将其于90 ℃真空干燥后进行研磨，用400目分子筛进行筛选，即得到O-Laponite。

1.2.2 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的制备：将P(LLA-TMC)，PLA和O-Laponite 3种原料置于真空干燥箱60 ℃干燥24 h，除去表面吸附的水。先采用熔融共混的方法制备出质量比为90/10，80/20，70/30的P(LLA-TMC)/PLA共混物，分别命名为P(LLA- TMC)/PLA(90/10)，P(LLA- TMC)/PLA(80/20)，P(LLA- TMC)/PLA(70/30)。为了探究O-Laponite加入量对P(LLA-TMC)/PLA共混物性能的影响，分别称取2 g 3种P(LLA-TMC)/PLA共混物和占P(LLA-TMC)/PLA共混物总质量0.5%，1.0%和1.5%的O-Laponite于50 mL二氯甲烷中，使两者混合均匀。然后将溶液均匀铺在21 cm×21 cm的玻璃板上，待溶剂完全挥发后，揭下薄膜，于50 ℃真空干燥24 h。得到P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜，分别命名为P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/0.5)，P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.0)，P(LLA- TMC)/PLA/O- L(90/10/1.5)，P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/0.5)，P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.0)，P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.5)，P(LLA- TMC)/PLA/O- L(70/30/0.5)，P(LLA- TMC)/PLA/O- L(70/30/1.0)和P(LLA- TMC)/PLA/O- L(70/30/1.5)。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：将样品充分干燥，按照1:100与干燥后的溴化钾(KBr)粉末混合，研磨后进行压片。测试范围为500~4000 cm^{-1}，测试带宽为4 cm^{-1}。

1.3.2 X射线衍射分析：X射线衍射图谱由18 kW固定Cu Kα靶衍射仪测得。其衍射波长为0.15418 nm，样品和探头距离为10 cm。在室温条件下，样品扫描角度范围是2°~10°，扫描速率为1(°)/min。

1.3.3 热重分析：称取O-Laponite的质量在5~7 mg，在N_2保护下以10 K/min升温，测试温度范围为20~800 ℃。称取P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的质量在5~10 mg之间，初始温度为25 ℃，样品在N_2保护下以10 ℃/min的升温速率升温至500 ℃，获得TGA曲线，对其求导得到DTG曲线。

1.3.4 差示扫描量热分析:分别称取5~6 mg P(LLA-TMC)/PLA和P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite样品,以氮气作为保护气体,升温范围为−40 ℃~200 ℃,升温速率为10 ℃/min。

1.3.5 静态拉伸性能表征:通过万能拉力试验机进行测试。传感器10 kN,拉伸速度为50 mm/min。将复合材料制备成10 mm×60 mm的方形样条进行测试,每组薄膜制备3个平行样条。

1.3.6 扫描电镜表征:将真空干燥的薄膜表面进行喷金处理,采用电子扫描显微镜对P(LLA-TMC)/PLA和P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的表面进行观察。加速电压5 kV,放大倍数50000倍。

1.3.7 水蒸气透过性能测试:根据ASTME 96-95标准中的方法,在30 cm×50 cm的测量杯中,称取20 g变色硅胶,然后分别将P(LLA-TMC)/PLA复合薄膜、P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜紧绷在测量杯杯口,置于恒温25 ℃的烘箱中底部盛有饱和NaCl溶液的干燥皿中。每隔12 h称取测量杯的质量。杯子质量增加量即水蒸气透过P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜被测量杯中变色硅胶吸收的质量,测试时间为12 h,每个样品测试3次计算平均值。复合薄膜的水蒸气透过系数(WVP)根据式(1)和式(2)计算得到

$$\mathrm{WVTR}=\frac{m_1-m_0}{A\times t} \tag{1}$$

$$\mathrm{WVP}=\frac{\mathrm{WVTR}\times d}{\Delta P} \tag{2}$$

式中:m_0——初始测量杯的质量,g;m_1——吸水后测量杯的质量,g;A——测量杯的杯口面积,m^2;t——称量的时间间隔,s;d——复合薄膜的厚度,m;ΔP——膜内外压差,Pa。

1.3.8 复合薄膜碱性降解测试:分别将P(LLA-TMC)/PLA复合薄膜和P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜裁剪成1.5 cm×1.5 cm大小的样条,称量,质量记为m_2,置于盛有15 mL的pH=13 NaOH溶液的玻璃瓶中,使样条完全浸入到NaOH溶液中,放入50 ℃的恒温培养箱中,每隔12 h取出样条,烘干,称量,质量记为m_3,降解率(W)根据式(3)计算得到

$$W=\frac{m_2-m_3}{m_2} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 Laponite和O-Laponite的结构分析

2.1.1 Laponite和O-Laponite的FT-IR和XRD分析:分别通过红外、X射线衍射表征了Laponite和O-Laponite的结构变化,如Fig.1(a)所示。在3439 cm^{-1},1649 cm^{-1}处的吸收峰分别为Laponite表面—OH的不对称伸缩振动和弯曲振动,2928 cm^{-1}和2852 cm^{-1}处为—CH(—CH_3和—CH_2)的伸缩振动峰,985 cm^{-1}处为Si—O伸缩振动峰,654 cm^{-1}是镁(锂)氧八面体(Mg—O或Li—O)和硅氧四面体(Si—O)弯曲振动峰,1478 cm^{-1}为—CH的弯曲振动峰。而O-Laponite的红外谱图中除了上述吸收峰,还在3689 cm^{-1}出现了—NH_3的吸收峰,1636 cm^{-1}处吸收峰相比于Laponite 1649 cm^{-1}处的吸收峰小,且吸收峰的位置发生了移动,这是因为Laponite片层中Na^+离子被改性剂中的季铵盐阳离子替代,结果与文献中用相同改性剂改性Laponite的结果相似[18]。

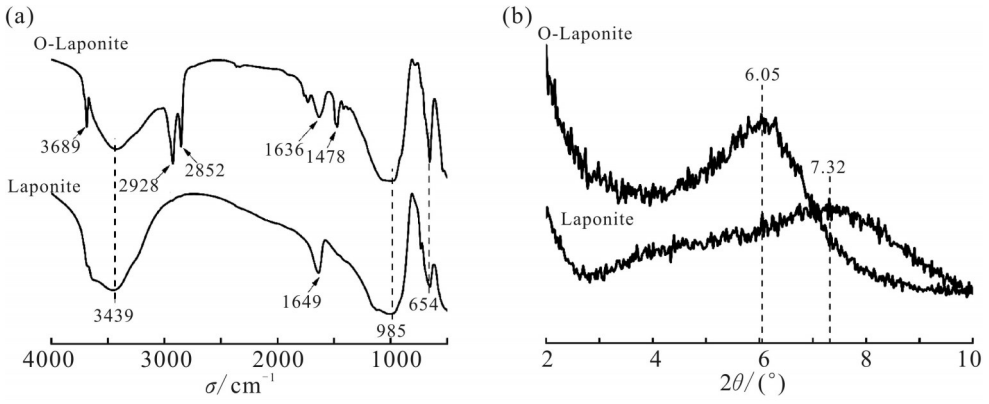


Fig. 1 (a) FT-IR and (b) XRD spectra of laponite and O-laponite

Fig.1(b)为Laponite和O-Laponite的XRD谱图。如Fig.1(b)所示，Laponite，O-Laponite的2θ角分别为7.32°，6.05°，根据布拉格定律公式(4)计算平面间距(d)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

计算出Laponite和O-Laponite的平面间距分别为1.21 nm和1.46 nm，由此可见，O-Laponite中体积较大的季铵盐阳离子取代了Laponite片层中体积较小的Na^+离子，导致O-Laponite的硅酸盐片层中的层间距比Laponite层间距大。

2.1.2 Laponite和O-Laponite的TGA分析：热重分析如Fig.2所示。Laponite分别在60~130 ℃和700~740 ℃出现失重现象，这是由于Laponite内部的结晶水和同Na^+离子紧密结合的离子水被破坏。而O-Laponite的质量损失分为4个阶段，第1阶段为40~150 ℃，是由于O-Laponite分子内和分子间氢键的断裂而产生的水分损失；第2阶段为180~310 ℃，为插入的CTAB中氮元素及碳氮键断裂的热损失，O-Laponite的质量开始急剧下降；第3阶段为310~510 ℃，是因为插入的CTAB中长链脂肪族碳链裂解成为短链带来的热损失；第4阶段是670~780 ℃较为平缓的热损失，可能是由于长链断裂生成的含碳短链再次裂解生成二氧化碳带来的热损失。

2.2 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的热重分析

Fig.3是P(LLA-TMC)/PLA与P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的TGA曲线和DTG曲线，Tab.1为P(LLA-TMC)/PLA与P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的热失重特征参数，Tab.1中的$T_{d5\%}$和T_{max}分别代表质量损失5%的温度和最大降解速率

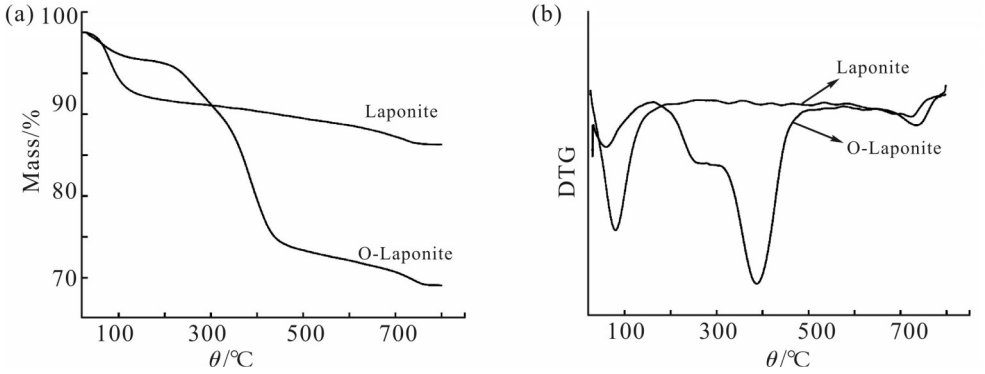


Fig. 2 (a) TGA and (b) DTG curves of laponite and O-laponite

Tab. 1 TGA characteristic data of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films

Sample	$T_{d5\%}$/℃	T_{max}/℃
P(LLA-TMC)/PLA(90/10)	287.5	325.5
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/0.5)	296.3	338.2
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.0)	299.6	343.9
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.5)	299.0	347.6
P(LLA-TMC)/PLA(80/20)	281.9	330.4
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/0.5)	301.9	342.7
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.0)	288.7	336.9
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.5)	290.5	341.6
P(LLA-TMC)/PLA(70/30)	285.8	332.6
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/0.5)	293.2	331.0
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.0)	300.6	333.4
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.5)	286.2	334.5

温度。

从Fig.3可以看出,3种不同比例未添加O-Laponite的P(LLA-TMC)/PLA和添加了O-Laponite的P(LLA-TMC)/PLA复合材料失重发生在250~450 ℃温度范围,所有的复合材料的热失重曲线都较为平缓,TGA曲线只出现了1个拐点,为一阶分解,且在250 ℃前没有发生明显的失重。说明添加了O-Laponite和改变P(LLA-TMC)/PLA的比例不会明显改变PLA的热分解机制。在氮气气氛下,3种不同比例P(LLA-TMC)/PLA共混物的初始分解温度在281~288 ℃范围内,在331~348 ℃范围内出现快速降解,这是由于共混物的挥发和分解。根据Tab.1所列出的TGA和DTG热分解特征参数分析发现,3种不同比例的P(LLA-TMC)/PLA最大分解温度随着PLA含量的增多而提高,在加入O-Laponite后,P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的$T_{d5\%}$值和T_{max}值有所提高,但在P(LLA-TMC)/PLA(70/30)共混物中添加0.5%的O-Laponite时除外,其T_{max}值降低了

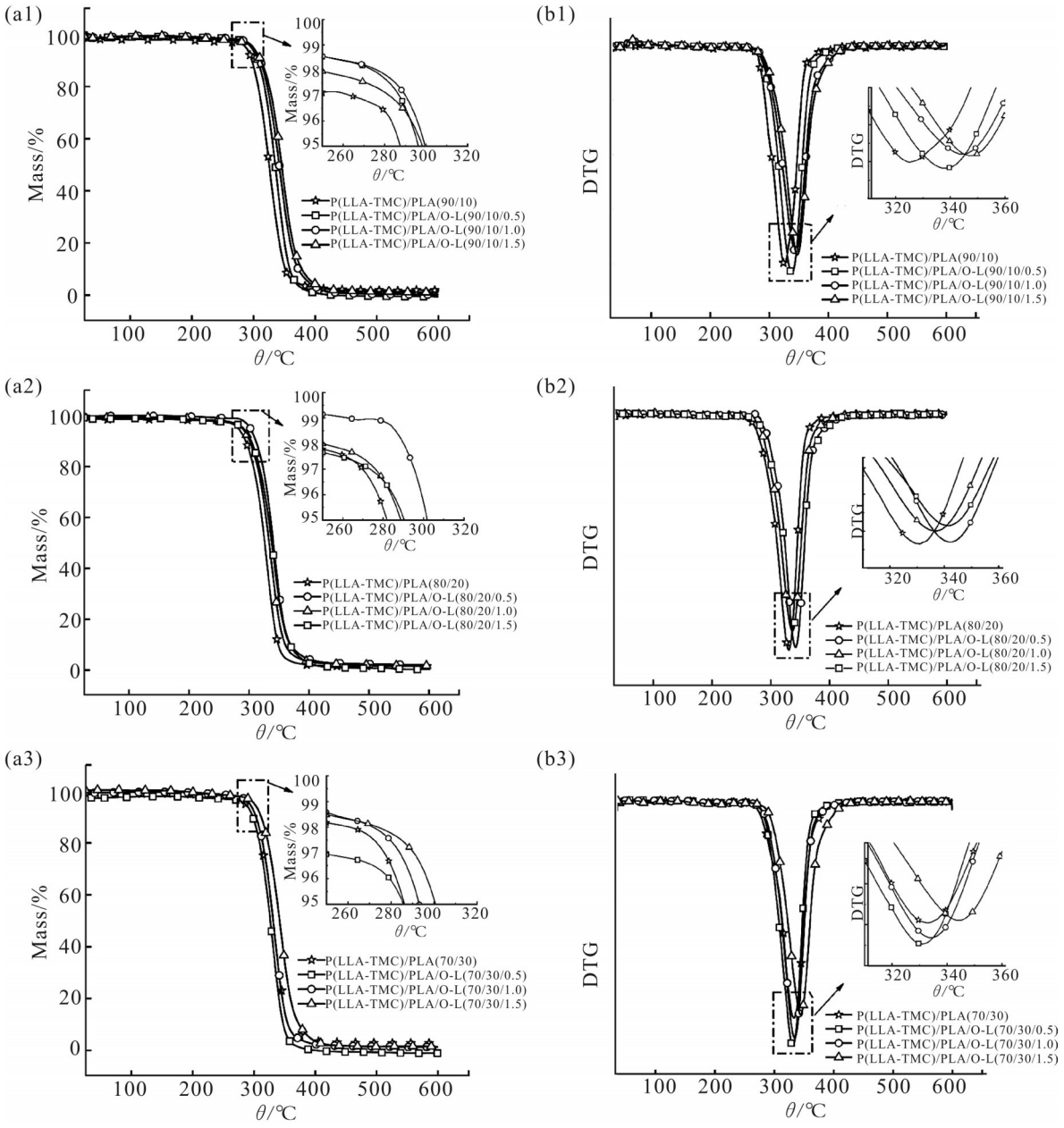


Fig. 3 (a) TGA and (b) DTG curves of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films: (a1, b1) with 10% PLA; (a2, b2) with 20% PLA; (a3, b3) with 30% PLA

1.6 ℃。这说明加入一定量的O-Laponite可以提高P(LLA-TMC)/PLA共混物的热稳定性，在P(LLA-TMC)/PLA(90/10)共混物中添加1.5%的O-Laponite，其T_{max}值提高最为明显，与P(LLA-TMC)/PLA(90/10)共混物相比提高了22.1 ℃。

Tab. 2 Thermodynamic parameters of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films

Sample	T_g/℃	T_m/℃
P(LLA-TMC)/PLA(90/10)	26.1	165.2
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/0.5)	31.8	164.8
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.0)	32.5	164.5
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.5)	32.9	165.5
P(LLA-TMC)/PLA(80/20)	32.8	165.3
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/0.5)	36.6	165.5
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.0)	38.0	164.8
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.5)	34.9	163.7
P(LLA-TMC)/PLA(70/30)	35.6	165.0
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/0.5)	37.9	163.6
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.0)	35.9	164.0
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.5)	35.5	163.8

2.3 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的差示扫描量热分析

P(LLA-TMC)/PLA共混物和P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的DSC测试结果如Fig.4和Tab.2所示，其中T_g为玻璃化转变温度，T_m为熔融温度。从Fig.4中可以看出，在P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite共混物体系中，O-Laponite的含量对共混物体系的玻璃化转变温度有影响，P(LLA-TMC)/PLA(90/10)共混物的玻璃化转变温度随着O-Laponite含量的增加呈上升趋势，T_g从26.1 ℃提高至32.9 ℃，而P(LLA-TMC)/PLA(80/20)和P(LLA-TMC)/PLA(70/30)均出现先上升后下降的趋势，说明O-Laponite的添加对共混物的耐热性有提高作用。但O-Laponite的含量从0%增加至1.5%时，未对共混物体系的熔融温度产生较大影响，其T_m均在164~165 ℃范围内，且添加O-Laponite的P(LLA-TMC)/PLA共混物的T_m值比未添加O-Laponite的T_m值低。

2.4 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的扫描电镜分析

从Fig.5中可看出，复合薄膜表面存在大量的细纹，可能是在溶液铺膜过程中溶剂挥发的通道。当O-Laponite的质量分数从0%增加到1.0%时，可以看到复合薄膜表面细纹略微减少，薄膜表面也相对规整。而含量增加到1.5%时，细纹的数量及宽度明显增多，膜表面也更不规则。原因可能是在溶液浇铸制备P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的过程中，改性Laponite的试剂十六烷基三甲基溴化铵的长链有充足的时间与聚合物高分子链相互缠结，促进了P(LLA-TMC)与PLA两相的相互结合，致使表面细纹减少，从而提升了强度等性能。当O-Laponite的含量太低时，聚合物分子链缠结程度不够，表面规整度提升不明显，而当O-Laponite含量太高时，过量的O-Laponite导致材料缺陷，从Fig.5(a4, b4, c4)中可以观察发现，表面细纹数量与宽度急剧增大，这些变化会影响P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的性能。

2.5 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的静态拉伸性能分析

从Fig.6和Tab.3可以看出，P(LLA-TMC)/PLA混合物中PLA含量增多，样品断裂伸长率降低，拉伸强度和弹性模量提高，这是由于PLA是脆性材料。当添加0.5%~1.5%的O-Laponite，P(LLA-

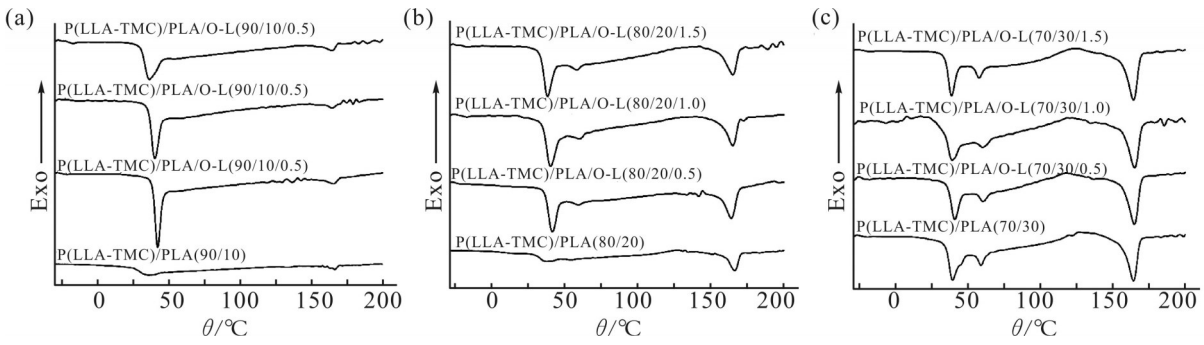


Fig. 4 DSC curves of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films: (a) with 10% PLA; (b) with 20% PLA; (c) with 30% PLA

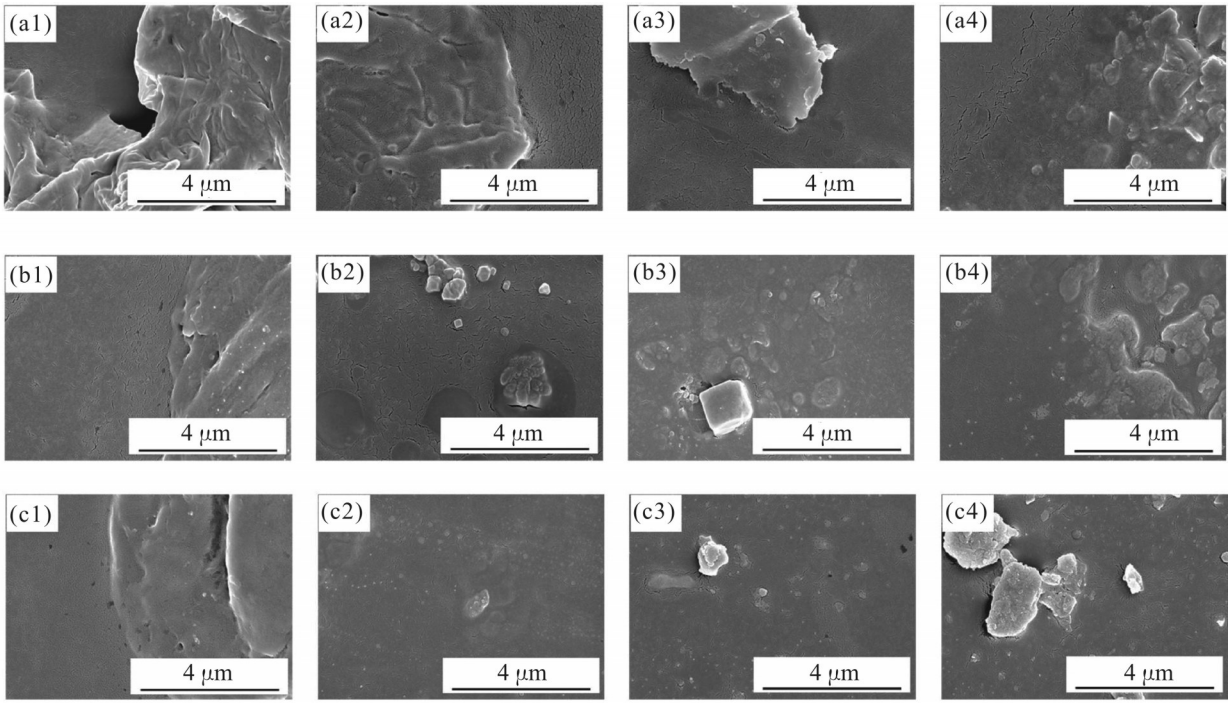


Fig. 5 SEM images of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films: (a1) P(LLA-TMC)/PLA(90/10); (a2) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/0.5); (a3) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.0); (a4) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.5); (b1) P(LLA-TMC)/PLA(80/20); (b2) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/0.5); (b3) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.0); (b4) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.5); (c1) P(LLA-TMC)/PLA(70/30); (c2) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/0.5); (c3) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.0); (c4) P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.5)

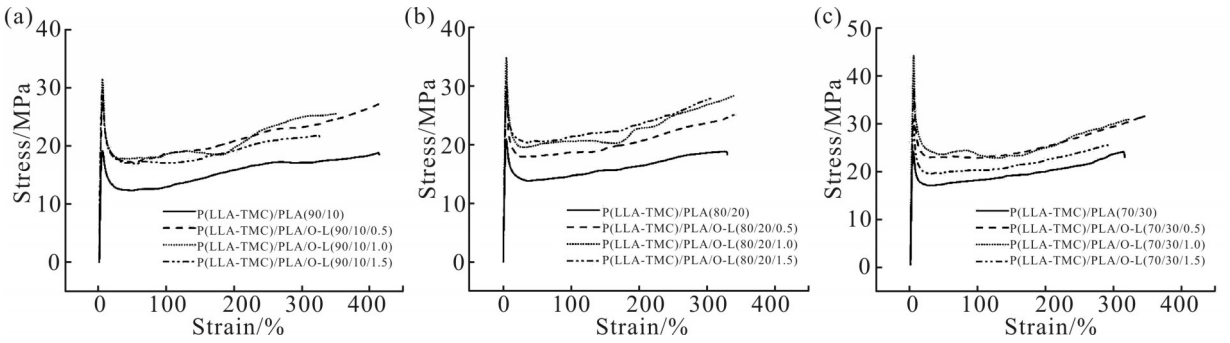


Fig. 6 Stress-strain curves of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films: (a) with 10% PLA; (b) with 20% PLA; (c) with 30% PLA

TMC)/PLA(90/10)共混物的断裂伸长率下降，从414.38%下降到326.66%，但是在P(LLA-TMC)/PLA(80/20)和P(LLA-TMC)/PLA(70/30)共混物中添加O-Laponite后，其断裂伸长率呈现先提高后下降的变化趋势。P(LLA-TMC)/PLA(80/20)复合薄膜的断裂伸长率从329.91%升到339.74%后下降到308.56%，说明薄膜中含有一定量的O-Laponite可以起到增韧的作用。由Tab.3可以发现，加入0.5%和1.0% O-Laponite时，3种不同比例的P(LLA-TMC)/PLA复合薄膜的弹性模量和拉伸强度都有较大的提升。而当O-Laponite的添加量从1.0%提升到1.5%时，弹性模量和拉伸强度出现不同程度的下降，可能是因为O-Laponite含量从0%增加至1.0%时，O-Laponite能更好地促进P(LLA-TMC)与PLA两相的结合，使复合薄膜表面质地趋于均匀，减少了复合薄膜表面的缺陷。但是O-Laponite含量为1.5%时，O-Laponite的加入虽能改善P(LLA-TMC)和PLA相容性，但其含量过多使复合薄膜表面缺陷程度加大，使复合薄膜各项性能都有所下降。SEM图片证实了这些推测，O-Laponite含量为1.0%时，相较于未添加O-

Laponite和添加0.5%含量的O-Laponite，复合薄膜表面细纹数量和宽度都有所减少，添加至1.5%时，复合薄膜表面细纹数量及宽度急剧增大。

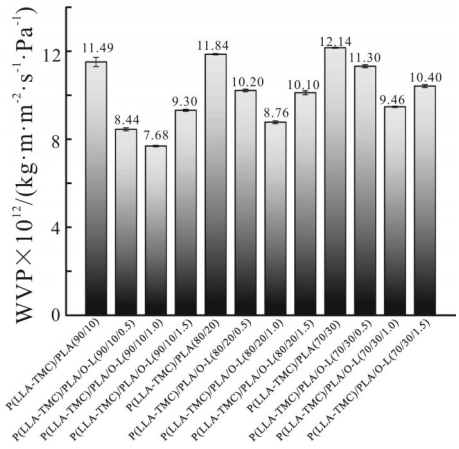


Fig. 7 Water vapor permeability of PLT/PLA/O-laponite composite films

2.6 P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的水蒸气透过率分析

P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite共混物复合薄膜的水蒸气透过率(WVP)数值如Fig.7所示。随着PLA含量增多，复合薄膜的水蒸气透过率逐渐升高，以O-Laponite含量为0.5%为例，WVP数值从8.44×10^{-13} (kg·m)/(m^2·s·Pa)升高至11.3×10^{-12} (kg·m)/(m^2·s·Pa)，表明复合薄膜的水蒸气阻隔性能下降。而当O-Laponite含量增加到1.0%时，P(LLA-TMC)/PLA 3种不同比例样品薄膜的水蒸气透过率均减小，说明P(LLA-TMC)，PLA和O-Laponite三者结合作用是明显的。而O-Laponite含量为1.5%时WVP数值均比O-Laponite含量1.0%时提高，P(LLA-TMC)/PLA(90/10)复合薄膜的WVP数值从7.68×10^{-13} (kg·m)/(m^2·s·Pa)升高至9.30×10^{-12} (kg·m)/(m^2·

Tab. 3 Mechanical properties of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films

Sample	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
P(LLA-TMC)/PLA(90/10)	820.88±1.17	414.38±0.59	18.99±0.39
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/0.5)	918.55±1.29	413.14±1.16	27.59±0.07
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.0)	983.30±0.74	350.36±0.69	31.40±0.35
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(90/10/1.5)	960.22±1.90	326.66±0.16	29.70±0.28
P(LLA-TMC)/PLA(80/20)	873.02±1.04	329.91±0.27	20.84±0.50
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/0.5)	923.75±0.47	339.74±0.86	28.97±0.12
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.0)	1106.42±2.03	339.45±0.88	34.83±0.27
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(80/20/1.5)	1072.28±3.86	308.56±1.48	30.60±0.96
P(LLA-TMC)/PLA(70/30)	1030.00±0.28	316.47±0.15	24.23±0.12
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/0.5)	1070.78±0.10	355.55±0.26	37.42±0.31
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.0)	1132.07±1.01	322.23±0.10	44.13±0.56
P(LLA-TMC)/PLA/O-L(70/30/1.5)	1132.43±1.27	293.74±0.15	31.02±0.35

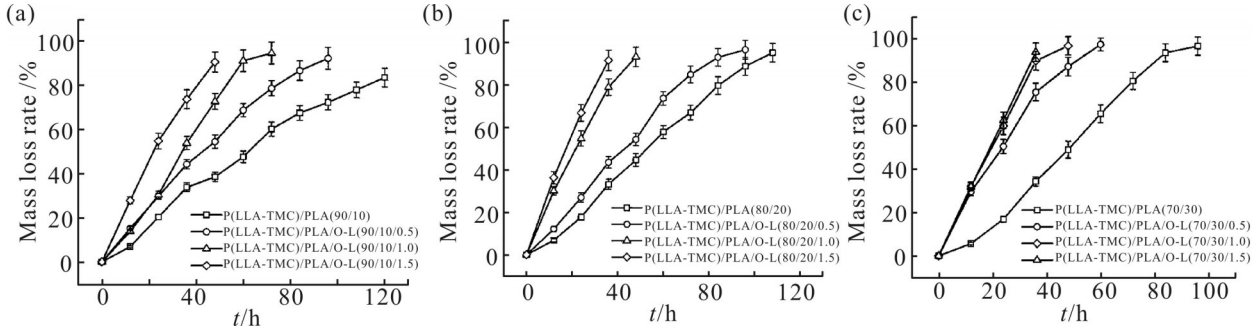


Fig.8 Degradation rate profiles of P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films at pH=13: (a) with 10% PLA; (b) with 20% PLA; (c) with 30% PLA

s·Pa);P(LLA-TMC)/PLA(80/20)复合薄膜WVP数值从8.76×10^{-13} (kg·m)/(m^2·s·Pa)升高至10.10×10^{-12} (kg·m)/(m^2·s·Pa),P(LLA-TMC)/PLA(70/30)复合薄膜WVP数值从9.46×10^{-13} (kg·m)/(m^2·s·Pa)升高至10.40×10^{-12} (kg·m)/(m^2·s·Pa)。WVP出现先减小后增大的原因可从Fig.5(a3, b3, c3)中看出,O-Laponite含量为1.0%时,复合薄膜表面相对规整,细纹较少,而0.5%和1.5%含量的扫描电镜图,其表面规整度都不如O-Laponite含量为1.0%的。

2.7　P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite复合薄膜的碱性降解分析

P(LLA-TMC)和PLA是生物基可降解材料,降解性对其应用有着非常重要的影响,Fig.8显示了P(LLA-TMC)/PLA/O-Laponite共混物复合薄膜质量损失率随时间的变化曲线,O-Laponite的加入促进了P(LLA-TMC)/PLA共混物体系的降解。所有共混物薄膜的质量损失率比较均匀,随时间延长而增加,几乎呈线性增长。从图中可以看出,在O-Laponite含量一定的情况下,相同时间里,随着PLA含量的增加,降解速率明显加快。而O-Laponite含量从0%增加到1.5%,降解时间大约缩短66.66%。可能是由于O-Laponite的链段上含有大量羟基,提高了共混物与NaOH溶液接触的程度,从而提高了降解速率。因此,可以根据应用的不同来改变O-Laponite含量,从而控制材料的降解速率。

3　结论

本文采用十六烷基三甲基溴化铵改性锂藻土制备出了层间距更宽、热稳定性更好的改性锂藻土(O-Laponite)。随着O-Laponite含量的增加,P(LLA-TMC)/PLA(90/10)共混物的弹性模量和拉伸强度有所提高,且添加1.0% O-Laponite的P(LLA-TMC)/PLA(90/10)复合薄膜提高效果最为明显,添加0.5% O-Laponite的复合薄膜中PLA含量占比越多,增韧效果越明显。利用材料的纳米特性,同时提升聚合物的韧性与强度,为高分子材料纳米改性研究提供一定的数据支撑。还可改善复合薄膜的水蒸气阻隔性能、热稳定性,增加两相界面结合能力,当P(LLA-TMC)/PLA(90/10)共混物中O-Laponite添加量从0%增加至1.5%,$T_{d5\%}$提升了11.5 ℃,T_{max}提升了22.1 ℃。在碱性条件下,复合薄膜的降解速率大约提高了66.66%,为聚乳酸基复合材料在可降解处理上提供了一种思路,拓展了该类材料在包装领域的应用潜力。

参考文献:

[1] Zhao X P, Zhang D F, Yu S T, *et al*. Recent advances in compatibility and toughness of poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blends[J]. e-Polymers, 2021, 21: 793-810.

[2] Bikiaris N D, Koumentakou I, Samiotaki C, *et al*. Recent advances in the investigation of poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites: incorporation of various nanofillers and their properties and applications[J]. Polymers, 2023, 15: 1-8.

[3] Mastalygina E E, Aleksanyan K V. Recent approaches to the plasticization of poly (lactic Acid) (PLA) (a review)[J]. Polymers, 2023, 16: 6-8.

[4] 李桂丽, 许京生, 冯巧, 等. 可降解塑料聚乳酸共混增韧改性进展[J]. 塑料, 2023, 52(5): 134-139.
Li G L, Xu J S, Feng Q, *et al*. Progress in blending modification of degradable plastic poly(lactic acid) [J]. Plastics, 2023, 52(5): 134-139.

[5] 冯银标. 脂肪族聚酯-共-聚乳酸的合成及其对聚乳酸共混改性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023,.
Feng Y B. Synthesis of aliphatic polyester-co-poly (lactic acid) and its modification of poly (lactic acid) [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[6] 邹月, 刘喜军, 闫杰, 等. 聚乳酸改性研究新进展[J]. 化工时刊, 2023, 37(1): 32-37.
Zou Y, Liu X J, Y J, *et al*. New progress on modification of polylactic acid[J]. Chemical Industry Times, 2023, 37(1): 32-37.

[7] Xue J T. Synthesis, modification and application of polylactic acid [J]. Highlights in Science, Engineering and Technology, 2023, 52: 8-16.

[8] 马喜峰. 聚乳酸及其改性研究新进展[J]. 化学工程师, 2020, 34 (10): 51-53.
Ma X F. New progress in polylactic acid and its modification[J]. Chemical Engineer, 2020, 34(10): 51-53.

[9] 张琼. 纳米蒙脱石改性聚乳酸/聚己内酯复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(1): 80-83.
Zhang Q. Preparation and performance of nano-montmorillonite modified polylactic acid/polycaprolactone composites[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(1): 80-83.

[10] Ruckenstein E, Yuan Y M. Molten ring-open copolymerization of L- lactide and cyclic trimethylene carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 1429-1434.

[11] 杨浩, 康建国, 陈旭, 等. 左旋聚乳酸-聚三亚甲基碳酸酯共混物的降解特点和生物相容性的实验研究[J]. 中国实验诊断学, 2020, 24(9): 1539-1543.
Yang H, Kang J G, Chen X, *et al*. The experimental study of PLLA-PTMC on degradation characteristics and biocompatibility

[J]. Chin J Lab Diagn, 2020, 24(9): 1539-1543.

[12] Liu X L, Liu S, Li K Q, *et al*. Preparation and degradation characteristics of biodegradable elastic poly (1,3- trimethylene carbonate) network[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 193: 109718.

[13] Guerin W, Helou M, Slawinski M, *et al*. Macromolecular engineering *via* ring- opening polymerization (2): L- lactide/ trimethylene carbonate copolymerization- kinetic and microstructural control *via* catalytic tuning[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 3686-3693.

[14] Rostami A, Vahdati M, Nowrouzi M, *et al*. Morphology and physico- mechanical properties of poly (methyl methacrylate) / polystyrene/polypropylene ternary polymer blend and its nanocomposites with organoclay: the effect of nature of organoclay and method of preparation[J]. Polymers and Polymer Composites, 2022, 30: 1-8.

[15] 郗来顺. 聚(L-丙交酯-三亚甲基碳酸酯)作为心脏封堵器的合成与性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2021.
Xi L S. Synthesis and properties of poly (L- lactide- co- trimethylene carbonate) copolymers as cardiac occluders[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.

[16] Liu R, Yin X Q, Huang A, Preparation of organo-montmorillonite modified poly (lactic acid) and properties of its blends with wood flour[J]. Polymers, 2019, 11:1-10.

[17] 吕若昀, 田瑶, 张杰, 等. 环氧基改性蒙脱土增容聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混体系[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 80-88.
Lu R Y, Tian Y, Zhang J, *et al*. Epoxy- based modified montmorillonite capacitated polylactic acid/polybutylene succinate blending system[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4): 80-88.

[18] 丁亚北, 张鹏, 周国仙, 等. Laponite的有机改性及其结构与性能研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2022, 31(5): 525-530.
Ding Y B, Zhang P, Zhou G X, *et al*. Organic modification of Laponite and its structure and properties[J]. Journal of Yunnan Minzu University (Natural Science Edition), 2022, 31(5): 525-530.

[19] Yang S L, Chen R Y, Zhang P H, *et al*. Fabrication and characterization of poly (lactic acid- trimethylene carbonate) based biodegradable composite films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 262: 1-11.

Preparation and Properties of Poly (L-lactide-co-trimethylene carbonate) / Polylactic Acid/Modified Laponite Composite Films

Rongying Chen[1], Xiaobo Zhang[2], Penghao Zhang[3], Hongli Li[1]

(*1. School of Chemistry and Environment, Green Preparation Technology of Biobased Materials National & Local Joint Engineering Research Center, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 2. Anhui Fengyuan Biotechnology Co. Ltd, Bengbu 233000, China; 3. College of Material Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130000, China*)

ABSTRACT: Poly(L-lactide-co-trimethylene carbonate) (P(LLA-TMC)) and polylactic acid (PLA) were blended with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) modified laponite(O-laponite), and P(LLA-TMC)/PLA/O-laponite composite films were prepared by solution casting method. The effects of different contents of O-laponite on the structure, morphology and properties of P(LLA-TMC)/PLA blends were studied. The results show that the elastic modulus and tensile strength of P(LLA-TMC)/PLA (90/10) increase with the increase of O-laponite content, and the toughening effect is more obvious with the increase of PLA content in the composite film. At the same time, the water vapor barrier, thermal stability, degradation rate and interface compatibility of the composite film are improved. The water vapor transmittance of the composite films decreases first and then increases with the increase of O-Laponite content. When the content of O-laponite in P(LLA-TMC)/PLA (90/10) increases from 0% to 1.5%, $T_{d5\%}$ is increased by 11.5 °C and T_{max} is increased by 22.1 °C, and accelerate the degradation rate of the composite film under alkaline conditions, the degradation rate is increased by about 66.66%.

Keywords: modified laponite; polylactic acid; trimethylene carbonate; blending modification; composite film