

纳米 SiO₂与聚乳酸的相容剂的制备和性能研究

黄媚章¹, 宋晓丽², 黄亦其¹

(1. 广西大学, 南宁 530004; 2. 西安理工大学, 西安 710000)

摘要: **目的** 解决在纳米 SiO₂ 改性聚乳酸中, 由于两者之间的不相容性导致复合材料性能较差的问题。 **方法** 根据纳米二氧化硅与 L-乳酸的原位聚合原理制备纳米 SiO₂ 与聚乳酸的相容剂——二氧化硅-g-聚乳酸(SiO₂-g-OLLA), 并分别对纳米 SiO₂, PLLA, PLLA/SiO₂, PLLA1/SiO₂-g-OLLA 进行红外吸收光谱、热性能、力学性能、透气性能、透湿性能分析。 **结果** PLLA/SiO₂ 的分解温度高于 PLLA 且失重达到近 74%, 含 SiO₂ 的质量分数为 8% 的 PLLA1/SiO₂ 薄膜的拉伸强度和含质量分数为 11% 的拉伸强度几乎相同。 PLLA 的透氧气量和透水气量最小; PLLA1/SiO₂ 的透氧气量和透水气量最大。 **结论** L-乳酸与纳米二氧化硅的反应符合两者的原位聚合原理, 且加入质量分数为 11% 的纳米 SiO₂ 仍能保持 PLLA1/Si-g-OLLA/SiO₂ 薄膜具有较好的拉伸强度, PLLA1/SiO₂-g-OLLA 膜的透湿透气性能均得到改善。

关键词: 纳米二氧化硅; 聚乳酸; 相容性

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0012-04

Preparation and Performance of the Compatilizer of Nano SiO₂ and Poly Lactic Acid

HUANG Mei-zhang¹, SONG Xiao-li², HUANG Yi-qi¹

(1. Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Xi'an University of Technology, Xi'an 710000, China)

ABSTRACT: This work aimed to solve the problem of the poor mechanical properties of the composites due to the incompatibility of the nano silicon dioxide particles and the poly lactic acid(PLA). Based on the In-situ polymerization principle, the compatibilizer Silica-g-poly lactic acid (SiO₂-g-OLLA) of nano silicon dioxide and L-lactic acid was prepared, and then the samples were characterized using FTIR, calorific properties testing, mechanics performance testing, permeability testing and moisture permeability testing. The decomposition temperature of PLLA/SiO₂ was higher than PLLA, and its weight loss reached about 74%. The tensile strength of PLLA1/SiO₂ film containing 8% SiO₂ was nearly equal to that of the film containing 11% SiO₂. The values of oxygen permeation and water vapor permeation of PLLA were the lowest, while the values of oxygen permeation and water vapor permeation of PLLA1/SiO₂ were the highest. The reaction between L-lactic acid and nano silicon dioxide obeyed the In-situ polymerization principle and the tensile strength of the PLLA1/Si-g-OLLA/SiO₂ film was well kept after addition of 11% nano silicon dioxide, and the oxygen permeation and water vapor permeation performance was improved.

KEY WORDS: nano silicon dioxide; poly lactic acid; compatibility

纳米二氧化硅具有优良的热稳定性、高硬度等特点, 将纳米二氧化硅加入到聚合物材料中可以使其具

收稿日期: 2015-11-13

作者简介: 黄媚章(1990—), 女, 广西北海人, 广西大学硕士生, 主攻机图像处理。

通讯作者: 黄亦其(1973—), 男, 广西人, 广西大学副教授, 主要研究方向为现代农业装备机电一体化。

有许多特性,如耐磨损、防紫外线等^[1-3]性能,也使其具有良好的热稳定性和力学性能^[4-5]。在纳米二氧化硅改性聚乳酸的研究中,有机材料和无机材料之间的不相容性使得复合材料^[6]的力学性能较差,因此,提高纳米SiO₂与聚乳酸的相容性成为提高纳米二氧化硅/聚乳酸性能的关键因素。一般来说,一种组分可以与它的基体材料具有较好的相容性^[7],若将此组分加入它的基体材料的共混体系中,可以提高共混体系的相容性,从而使得改性材料的性能得到提高。文中为了提高聚乳酸与二氧化硅共混体系的相容性,制备了其相容剂——二氧化硅-g-聚乳酸(SiO₂-g-OLLA)。

1 实验

1.1 主要材料及仪器

实验材料:含质量分数为20%纳米二氧化硅的碱性硅溶胶(SiO₂),粒径为23 nm,根据优化stober方法^[8]由实验室自制;PLLA,实验室自制,数均分子量(M_n)为4741 g/mol,重均分子量(M_w)为6353 g/mol,其分子量多分散指数为1.34;PLLA1,重均分子量(M_w)为105 g/mol,深圳光华伟业有限公司;L-乳酸,深圳市光华伟业实业有限公司,质量分数为88%,旋光度 $\geq 97\%$;辛酸亚锡,国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

实验仪器:凝胶渗透色谱仪,Waters Alliance GPCV 2000,日本;红外分析仪,Nicolet AVATAR 360FT,日本;X-射线衍射仪(D8),布鲁克AXS公司,德国;SETSYS-1750,AETARAM公司,法国;气体渗透仪(N500)、水汽透过率检测仪(GBW300D),广州标际包装设备有限公司。

1.2 制备

SiO₂-g-OLLA相容剂纳米二氧化硅-g-聚乳酸的制备原理见图1。称取30.00 g碱性硅溶胶和30.00 g L-乳酸加入100 mL三口烧瓶,搅拌均匀后在氮气保护下开始加热至60 ℃,并以10 ℃/30 min从60 ℃升温至100 ℃,反应体系在100 ℃反应1 h,取部分产品提纯以备测试。在上述反应体系中加入辛酸亚锡0.03 g,抽真空,继续加热至150 ℃,反应5 h。将得到的产物加入足量氯仿充分溶解,离心1 h,重复3~5次,得到白色沉淀,并在70 ℃下真空干燥12 h。

PLLA/SiO₂-g-OLLA/SiO₂膜的制备:将一定比例的SiO₂-g-OLLA, SiO₂和PLLA溶解于四氢呋喃,搅拌均匀,倒入聚四氟乙烯模具上,室温下干燥备用。

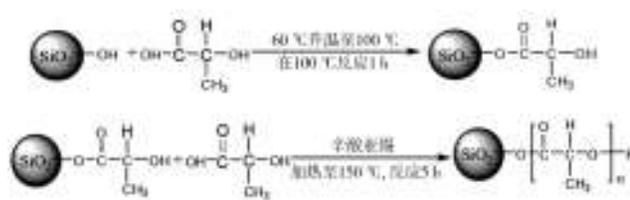


图1 纳米二氧化硅与L-乳酸的原位聚合原理

Fig.1 In-situ polymerization principle of Nano silica with L-lactic acid

2 样品的表征

1) 红外吸收光谱测试。将干燥过的SiO₂-g-OLLA通过KBr压片法,在傅里叶变换红外光谱仪上记录其傅里叶变换红外光谱(FTIR),扫描范围为4000~400 cm⁻¹。

2) 热性能测试。5.000 mg样品在纯度为99.999%的高纯氮气的保护下,升温速率为10 ℃/min、流量为50 mL/min的条件下,测定试样的熔融吸热峰,温度范围为30~500 ℃。

3) 力学性能测试。膜在干态下根据GB 1042—92标准,以10 mm/min的拉伸速度平行重复测试5次,取其平均值。

4) 透气性能测试。聚乳酸改性膜真空40 ℃干燥10 h;在实验条件下((23±2) ℃、相对湿度0%)平衡12 h;测试24 h,平行测试3个样张,取平均值。

5) 透湿性能测试。将待测的膜真空40 ℃干燥10 h;在(23±2) ℃、相对湿度50%±10%下平衡12 h;在38 ℃、相对湿度100%下测试24 h;平行测试3个样张,取平均值。

3 结果与分析

3.1 样品的红外吸收光谱

样品的红外吸收光谱见图2。1100, 804, 465 cm⁻¹为Si—O—Si的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰^[9]; 1190, 1140, 1090 cm⁻¹处为C—O—C的伸缩振动吸收峰^[10]; 1460, 1380 cm⁻¹处为C—H的弯曲振动吸收峰; 1760 cm⁻¹处为C=O伸缩振动吸收峰; 2990, 2940 cm⁻¹为C—C伸缩振动吸收峰; 3460 cm⁻¹处为—OH的伸缩振动吸收峰。C的红外特征吸收峰是A与B的红外特征吸收峰的叠加,而D与E的红外特征吸收峰与C的明显不同。可知L-乳酸与纳米二氧化硅发生了化学

反应;D与E的红外特征吸收峰完全相同,故L-乳酸与纳米二氧化硅的反应与图1的反应方程式相符。

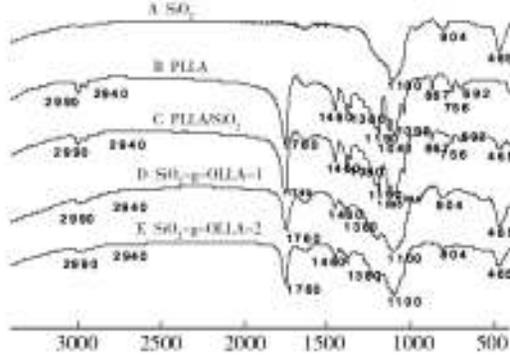


图2 红外吸收谱图

Fig.2 Infrared absorption spectra

3.2 样品的热性能

纳米SiO₂, PLLA, PLLA/SiO₂, SiO₂-g-OLLA的热重曲线见图3。由图3可知,纳米SiO₂在450℃前几乎没有失重,PLLA热降解^[11]温度高于300℃,PLLA/SiO₂(质量比为3:1)的分解温度高于PLLA的分解温度,其失重达到近74%,SiO₂-g-OLLA的分解温度与PLLA/SiO₂的分解温度不同,其失重为40%。以上分析说明,L-乳酸与纳米SiO₂发生了原位聚合反应。

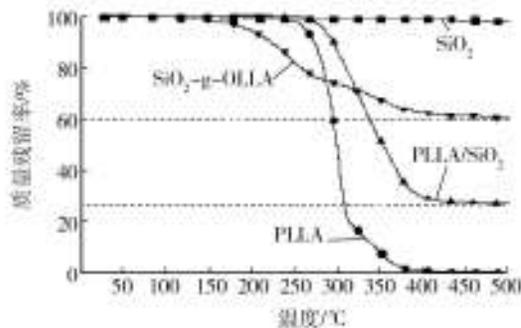


图3 热重曲线(N₂, 10℃/min)

Fig.3 Thermogravimetric curves (N₂, 10℃/min)

3.3 样品的力学性能分析

PLLA1/SiO₂-g-OLLA/SiO₂膜的拉伸强度^[12]见表1。由表1可知,加入相同量的SiO₂-g-OLLA可以使得含SiO₂的质量分数为8%的PLLA1/SiO₂薄膜的拉伸强度,几乎与含质量分数为11%的PLLA/SiO₂的拉伸强度相同。相比原来加入质量分数为5%的SiO₂的聚合物的分子量下降^[13],从而导致拉伸性能下降,当加入SiO₂-g-OLLA时,即使加入纳米二氧化硅的质量分数达到11%,PLLA1/Si-g-OLLA/SiO₂薄膜的拉伸强度仍

可以保持原来的强度。

表1 PLLA/SiO₂膜和PLLA/SiO₂-g-OLLA/SiO₂膜的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of PLLA/SiO₂ membrane and PLLA/SiO₂-g-OLLA/SiO₂ membrane

PLLA1	质量分数/%		拉伸强度/MPa
	SiO ₂	SiO ₂ -g-OLLA	
90	8	2	4.8
87	11	2	4.11
88	8	2	3.56
85	11	2	3.48

3.4 样品的透气性能分析

对包装材料^[13]来说,透气性能直接影响其用途,如保鲜包装、透气性包装等。PLLA1, PLLA1/SiO₂与PLLA1/SiO₂-g-OLLA膜的氧气透过量分别为9.1, 13.2, 10.7 g/(m²·24 h),即PLLA1的氧气透过量^[14]最小,PLLA1/SiO₂的氧气透过量最大,PLLA1/SiO₂-g-OLLA膜的氧气透过量介于二者之间。SiO₂-g-OLLA可以改善聚乳酸改性膜的气体渗透性。

3.5 样品的透湿性能分析

膜的透湿性能关系到能否应用于保鲜、防潮^[15]等包装领域,这是因为包装材料的透湿性能决定了是否具有防潮能力或是保鲜能力,如:氧气和水共同作用下会对金属产生腐蚀作用,包装内部合适的湿度(不能过高也不能过低)可以延长农产品保鲜时间。实验得到PLLA1, PLLA1/SiO₂与PLLA1/SiO₂-g-OLLA膜3种材料的水蒸气透过量分别为125.3, 144.4, 130.3 g/(m²·24 h),即PLLA1的水蒸气透过量最小,PLLA1/SiO₂的水蒸气透过量最大,PLLA1/SiO₂-g-OLLA膜的水蒸气透过量介于二者之间。SiO₂-g-OLLA可以改善聚乳酸改性膜的透水性能。

4 结语

- 1) 采用直接法将L-乳酸与纳米二氧化硅进行原位聚合,通过FTIR及TG-DTA可知聚合反应已完成。
- 2) 通过分析PLLA1/SiO₂-g-OLLA/SiO₂的力学性能可知, SiO₂-g-OLLA的加入可以保证PLLA1/SiO₂薄膜的拉伸强度几乎不变化。
- 3) SiO₂-g-OLLA能提高聚乳酸改性膜的阻隔性能,降低其透氧与透水性能。
- 4) SiO₂-g-OLLA提高了聚乳酸与二氧化硅的相

容性,所以, SiO₂-g-OLLA 是聚乳酸与二氧化硅的良好相容剂。

参考文献

- [1] DEWIMILLE L, BRESSON B, BOKOBZA L. Synthesis, Structure and Morphology of Poly (Dimethylsiloxane) Networks Filled with in Situ Generated Silica Particles[J]. *Polymer*, 2005, 46(12):4135—4143.
- [2] I IN D, KAYAMAN-APOHAN N, GÜNGÖR A. Preparation and Characterization of UV-curable Epoxy/Silica Nanocomposite Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(4):477—483.
- [3] MESSORI M, BIGNOTTI F, SANTIS D R, et al. Modification of Isoprene Rubber by in Situ Silica Generation[J]. *Polymer International*, 2009, 58(8):880—887.
- [4] ZHU Z, YANG Y, YIN J, et al. Preparation and Properties of Organosoluble Polyimide/Silica Hybrid Materials by Sol-gel-process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(14):2977—2984.
- [5] SHARP K G. Inorganic/Organic Hybrid Materials[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(15):1243—1248.
- [6] 刘华蓉, 葛学武, 倪永红, 等. 无机/有机纳米复合材料的研究进展[J]. *化学进展*, 2001, 13(5):403—409.
LIU Hua-rong, GE Xue-wu, NI Yong-hong, et al. Advances in Inorganic/Organic Nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry*, 2001, 13(5):403—409.
- [7] YAN S, YIN J, YAN Y, et al. Surface-grafted Silica Linked with L-lactic Acid Oligomer: A Novel Nanofiller to Improve the Performance of Biodegradable Poly (L-lactide) [J]. *Polymer*, 2007, 48(6):1688—1694.
- [8] CHENG X, CHEN M, WU L, et al. A Novel and Facile Preparation Method of Hollow Silica Spheres Containing Small SiO₂ Cores[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2007, 45(15):3431—3439.
- [9] DELL'ERBA R, GROENINCKX G, MAGLIO G, et al. Immiscible Polymer Blends of Semicrystalline Biocompatible Components: Thermal Properties and Phase Morphology Analysis of PLLA/PCL blends[J]. *Polymer*, 2001, 42(18):7831—7840.
- [10] YAN S, WEI L, ZHOU E. Rapid Synthesis of Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄/SiO₂ Homogeneous Nanocomposites by Modified Sol-Gel Auto-combustion Method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 273(1-2):226—233.
- [11] 马靓. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的研究及其在包装领域的应用[J]. *包装工程*, 2010, 31(3):119—123.
MA Liang. Research and Application of Polylactic Acid (PLA) Biodegradable Plastics in Packaging Field[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(3):119—123.
- [12] 李祎. 生物降解高分子纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
LI Wei. Study on Preparation and Properties of Biodegradable Polymers Nanocomposites[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [13] 冯松. 聚丙交酯/二氧化硅纳米复合材料的制备及表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.
FENG Song. Synthesis and Characterization of Polylactide/Silica Nano Composites[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2007.
- [14] 李军, 桑雪梅, 王小凤. 绿色包装材料的进展[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(6):43—45.
LI Jun, SANG Xue-mei, WANG Xiao-feng. Development in Green Packing Materials[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(6):43—45.
- [15] 杨福馨, 周骏. 包装塑料薄膜透氧性测试技术及分析[J]. *中国包装工业*, 2003(10):40—43.
YANG Fu-xin, ZHOU Jun. Test Technology and Analysis on the Oxygen Proof of Packaging Plastic[J]. *China Packaging Industry*, 2003(10):40—43.
- [16] 刘力桥, 奚德昌. 防潮包装的研究方法[J]. *包装工程*, 2003, 24(2):19—22.
LIU Li-qiao, XI De-chang. Investigating Method for Moisture Proof Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2003, 24(2):19—22.