

凝聚态结构对 PLA/PPC 共混物结构及水蒸气阻隔性的影响

王珊珊^a, 袁亮^{a,b}, 刘洁^a, 苟发强^a, 李志强^{a,b}, 王海军^{a,b}

(陕西科技大学 a.轻工科学与工程学院 b.轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021)

摘要: **目的** 研究不同聚集态结构聚乳酸 (PLA)/聚甲基乙撑碳酸酯 (PPC) 的相容性、晶体学结构特征及其水蒸气阻隔性能的演化, 拓宽其在包装领域的应用范围。 **方法** 采用共混法并配合不同的热处理工艺, 获得了 3 种不同凝聚态结构 (非晶态、 α' 晶型、 α 晶型) 的 PLA/PPC 共混物, 并通过 FT-IR、DSC、OM、SEM、XRD、DSC、水蒸气透过率测试进行分析和表征。 **结果** 分析结果表明, 虽然 PLA 与 PPC 之间有一定的相容性, 但整体上表现为热力学不相容。当热处理温度由 80 °C 升高到 130 °C 时, 结晶态共混物 PLA/PPC 的晶体结构将由 α' 转变为 α 晶型。水蒸气透过率测试结果表明, 具有 α 晶型的结晶态共混物对水蒸气具有最优的阻隔性能。不同凝聚态结构共混物的水蒸气渗透系数为非晶态 > α' 晶型 > α 晶型。 **结论** 不同聚集态共混物具有不同的结构及水蒸气阻隔性, α 晶型优良的水蒸气阻隔性能主要归因于大分子链排列规整度更高, 链与链之间产生更强的范德华力, 进而延长了水蒸气的扩散路径, 通过控制 PLA/PPC 共混物的聚集态, 调整其结构及性能是一种有效的方法。

关键词: 共混物; 凝聚态结构; 晶体结构; 水蒸气阻隔性能

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)23-0015-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.23.003

Effect of Condensed Structures on the Structure and Water Vapor Barrier Properties of Polylactic Acid/Poly Propylene Carbonate Blends

WANG Shan-shan^a, YUAN Liang^{a,b}, LIU Jie^a, GOU Fa-qiang^a, LI Zhi-qiang^{a,b}, WANG Hai-jun^{a,b}

(a.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering b.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to study the compatibility, crystallographic characteristics and evolution of water vapor barrier properties of polylactic acid/poly propylene carbonate (PLA/PPC) blends with different condensed structures and broaden the application scope of blends in the packaging field. Three kinds of PLA/PPC blends with different condensed structures (amorphous form, α' crystalline form and α crystalline form) were prepared by blending method and different heat treatment processes and then characterized and tested by FT-IR, DSC, OM, SEM, XRD, DSC and water vapor permeability test. Although there was certain compatibility, PLA and PPC showed thermodynamic incompatibility on the whole. The crystal structure of the crystalline PLA/PPC blends changed from α' to α crystalline form when the heat treatment temperature increased from 80 °C to 130 °C. The results of water vapor permeability test showed that the crystalline blends with α crystalline form had the best barrier performance to water vapor. At the same time, the water vapor permeability coefficients of the blends with three different condensed structures were qualitatively given in the order of

收稿日期: 2021-04-20

基金项目: 陕西省 2021 年重点研发计划 (2021GY-236)

作者简介: 王珊珊 (1997—), 女, 陕西科技大学硕士生, 主攻可降解包装材料。

通信作者: 袁亮 (1983—), 男, 博士, 陕西科技大学副教授, 主要研究方向为材料的固态相变、塑性变形及形变织构。

amorphous form > α' crystalline form > α crystalline form. Blends with different condensed structures have different structures and water vapor barrier properties. The excellent water vapor barrier properties of α crystalline form are mainly attributed to the higher regularity of macromolecular chains, stronger van der Waals force between chains and longer path of water vapor diffusion. It is an effective method to adjust the structure and properties of PLA/PPC blends by controlling the condensed structures.

KEY WORDS: blends; condensed structure; crystal structure; water vapor barrier property

聚乳酸 (PLA) 具有强度高、加工成型性好以及生物可降解性优异等特点, 成为众多包装材料中最具竞争的材料之一。作为食品与医药类包装, 对其包装材料的阻隔性能提出了苛刻的要求。由于水蒸气阻隔性较差极大地限制了 PLA 在上述包装领域的推广与应用^[1], 亟需优化改善现有 PLA 的阻隔性能。

研究表明^[2-4], PLA 的凝聚态结构对其水蒸气阻隔性能影响显著, Driessens 等^[4]研究发现, 结晶态 PLA 的水蒸气渗透系数比非晶态 PLA 低。PLA 最常见的晶型包含 α 和 α' , 前者易于在较高温度 (>120 °C) 退火后形成^[5], 后者则出现在中温 (70~120 °C) 退火的 PLA 中。 α' 晶型的(110)/(200)和(203)面的晶面间距大于 α 晶型的晶面间距, 当大分子链以 10_3 螺旋构象分布排列在 α 和 α' 等 2 种晶体结构时, α' 型 PLA 晶胞内的分子链排列更加疏松、无序^[6], 对应于较弱的链间相互作用^[7], 也意味着晶相与非晶相耦合较弱^[8]。Cocca^[9]等研究表明, 当呈现 α 晶型时, PLA 表现出优异的水蒸气阻隔性能, 这主要归因于 α 晶型中大分子链排列更加有序及链间相互作用力更强。由此可知, 调控 PLA 晶体结构是改善其阻隔性能的有效方法。

将 PLA 与其他聚合物共混是一种常见、经济有效改善 PLA 聚集态结构及其性能的方法^[10]。作为可生物降解的脂肪族聚酯, 聚甲基乙撑碳酸酯 (PPC) 对水蒸气的溶解度系数更低^[11], 因而具有良好的阻隔性能。通过简单的物理共混法将 PPC 与 PLA 制备成共混物, 一方面可以进一步优化 PLA 的力学性能, 另一方面也可以获得良好的阻隔性能。在此基础上, 采用热处理工艺调控 PLA/PPC 共混物的凝聚态结构, 有望获得综合性能更优的包装用材料。然而, 目前 PLA/PPC 共混物凝聚态结构对其性能的研究还不够充分。基于此, 文中采用共混法并配合不同的热处理工艺, 制备 3 种不同凝聚态结构 (非晶态、 α' 晶型、 α 晶型) 的 PLA/PPC 共混物, 研究共混物的微观组织形貌、晶体结构特征和水蒸气透过性能, 阐述不同凝聚态结构共混物的水蒸气阻隔性能演变规律。

1 实验

1.1 材料及仪器

主要材料: 4032D, PLA, 购自美国 Nature works (单体中约含质量分数为 2% 的 D-LA), 相对分子质

量为 219 kg/mol。PPC, 购自 Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司, 相对分子质量为 50 kg/mol; 三氯甲烷 (CHCl_3), 购自昆山市国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器: C-MAG HS7, Control 磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; 压片机, 青岛小海智能科技有限公司; DZF-6050, 真空干燥箱, 上海一恒公司; Vertex70, 傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; 200P3, 差示扫描量热仪 (DSC), 德国 NETZSCH 公司; SU8100, 扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; BH-2, 偏光显微镜 (OM), 日本 Olympus 公司; D8 Advance, X-射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; W303, 水蒸气透过率测试仪, 广州标际包装设备有限公司。

1.2 共混物的制备

共混物的制备过程见图 1。采用溶液浇铸法将 PLA 与 PPC 共混均匀。将 PLA 和 PPC 在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h, 去除残留水分, 以避免加工过程中的水解性降解。在室温下将不同比例的 PLA 和 PPC (总质量为 1.5 g, 质量比为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3) 溶于 15 mL 三氯甲烷中, 在室温下用磁力搅拌器以 500 r/min 的转速搅拌 5 h 至完全溶解, 并超声处理 1 h 以混合均匀, 将混合溶液转移至培养皿中, 置于 50 °C 的真空干燥箱中烘干 24 h 去除溶剂, 得到充分干燥、共混均匀的共混物。

将干燥的溶液浇铸样品热处理获得具有不同晶体结构的样品, 非晶样品是将共混物在压片机中热压得到。为了防止 PLA 和 PPC 在高温下分解, PLA/PPC 共混物在 175 °C 的温度下预热 5 min, 然后在温度为 175 °C, 压力为 10 kPa 的条件下热压 5 min, 快速冷却后得到无定形共混薄膜。结晶的样品是通过将淬冷样品在真空干燥箱中热处理并再次淬冷得到, 在 80 °C 和 130 °C 条件下恒温 10h 使其等温冷结晶分别得到 α' 和 α 晶型的样品。

为了便于分析与比较, 共混物的标记见表 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 共混物的相互作用及相容性

采用 FT-IR 以及 DSC 进行表征, FT-IR 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, DSC 采用 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率由 20 °C 升温至 200 °C。

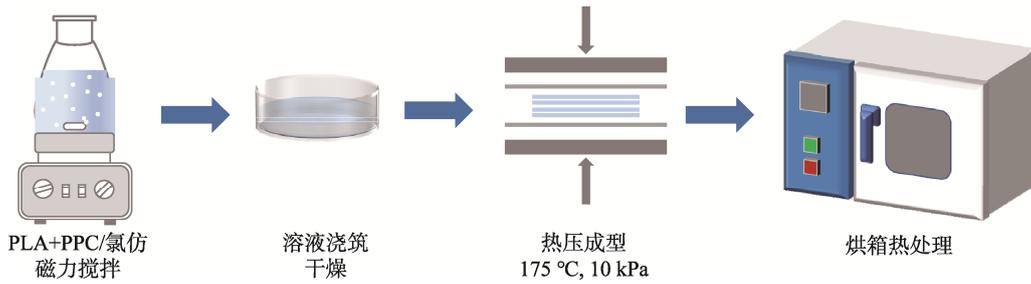


图 1 PLA/PPC 共混物制备过程
Fig.1 Preparation process of PLA/PCC blends

表 1 PLA/PPC 共混物热历史及标记
Tab.1 Thermal evolution and mark of PLA/PPC blends

热历史	175 °C热压(非晶态)	80 °C/热处理 10 h(α')	130 °C/热处理 10 h(α)
	PLA	80 °C, PLA	130 °C, PLA
标记	PPC(10%)	80 °C, PPC(10%)	130 °C, PPC(10%)
	PPC(20%)	80 °C, PPC(20%)	130 °C, PPC(20%)
	PPC(30%)	80 °C, PPC(30%)	130 °C, PPC(30%)

1.3.2 共混物的相分离形貌

使用 SEM 进行观察，样品用液氮淬断，喷金后在 5kV 电压下进行观察。

1.3.3 共混物的结晶形貌

通过 OM 进行观察，放大倍率为 10 倍。

1.3.4 共混物的晶体结构及组成

采用 XRD 及 DSC 进行表征，XRD 辐射源是 CuK α ，加速电压为 40 kV，加速电流为 40 mA，扫描范围为 10°~25°，扫描步长为 0.02°。为了便于比较，所有的 XRD 衍射图都用最强的(200)/(110)衍射强度进行归一化。

DSC 曲线用式 (1) 计算 PLA 共混物的结晶度 (X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\phi \Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： ΔH_f 为 PLA 的熔融峰焓值减去小放热峰的焓值 (J/g)； ΔH_{cc} 为 PLA 的冷结晶焓值 (J/g)； ϕ 为 PLA 基复合材料中 PLA 的质量分数 (%)； H_m^0 为完全结晶 PLA 的理论焓， $H_m^0 = 93 \text{ J/g}^{[12]}$ 。

PLA 共混物可移动非晶相含量 (X_{MAF}) 的计算见式 (2)。

$$X_{MAF} = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p^\infty} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ΔC_p 为共混体系的比热容在 t_g 处的变量 (J/g·K)； ΔC_p^∞ 为完全非晶态 PLA 在 t_g 处的热容变化 (J/(g·K))，为 $0.61 \text{ J/(g·K)}^{[13]}$ 。

1.3.5 共混物的水蒸气阻隔性

由水蒸气透过率测试仪进行测定及分析，在温度为 38°C，相对湿度为 10%条件下进行测试。为了消除厚度及温湿度的影响，用式 (3) 计算薄膜的水蒸气渗透系数。

$$P_w = \frac{WVTR \times D}{P} \quad (3)$$

式中：WVTR 为水蒸气透过率 (g/(m²·d))， D 为薄膜厚度 (mm)， P 为水蒸气压力 (Pa)，按式 (4) 计算。

$$P = \frac{RH}{100} \times P_0 \quad (4)$$

式中： P_0 是纯水在温度 t 下的蒸汽压，当温度为 38 °C 时， $P_0 = 6.6298 \text{ kPa}^{[14]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共混物相容性及相分离结构的研究

DSC 曲线中共混物的玻璃化转变温度 (t_g) 的变化见图 2a。纯 PLA 的 t_g 为 58.6 °C，PPC 的 t_g 为 22 °C，共混物表现为 2 个 t_g ，且当 PPC 的质量分数由 0 增加至 30% 时，PLA 的 t_g 降低，PPC 的 t_g 升高，说明 PPC 的分子链移动能力强，增大了 PLA 分子链的移动能力，PPC 的分子链移动能力也由于 PLA 的存在受到限制，二者具有一定的相容性。二者相容性来源于 PLA 和 PPC 的相互作用，可进一步通过 FT-IR 中各基团的峰的变化来证实。图 2b 中的 FT-IR 结果显示，谱图中并没有生成新的特征吸收峰，但可以观察到

PLA 和 PPC 上存在的—CH₃，—CH—，—C=O，—C—O 基团峰的位置略有偏移，例如 1250~1000 cm⁻¹ 范围内可以观察到—C—O—峰位置的变化，—CH—O—中的—C—O—键位置从 PLA 的 1184 cm⁻¹ 位置向 PPC 的 1163 cm⁻¹ 移动。—CH=O—中的—C—O—从 PLA 的 1127, 1081, 1038 cm⁻¹ 向 PPC 的 1124, 1062 cm⁻¹ 移动，表明 PLA 与 PPC 共混后没有发生反应生成新的化学键，PLA 和 PPC 的共混属于物理共混过程，*t_g* 的偏移主要由 PLA 和 PPC 分子链相互作用造成。

相分离形貌也常被用来研究共混物的相容性，在一些脆性聚合物中加入韧性聚合物时，常会出现海岛结构^[15]。在 DSC 和 FT-IR 的基础上，进一步采用 OM 和 SEM 研究了共混物的形貌及相分离结构，见图 3。OM 观察时将非晶态样品快速升温至 150 °C，该温度高于 PPC 熔点，低于 PLA 熔点，PPC 处于熔融状态，在显微镜下消光，PLA 位于结晶温度，快速形成大量

晶核并开始结晶，PLA 在显微镜下可观察到成核现象，整体表现为“海”相分布的 PLA 及“岛”相的 PPC 颗粒。PPC (10%) 样品由于 PPC 相尺寸较小，相分离现象在偏光显微镜下观察不明显，30%PPC 样品明显观察到了相分离现象。为了观察更为微观的相分离形貌，采用 SEM 观察了样品的断面结构。SEM 可以观察到 PPC 加入后观察到具有明显相分离现象的“海岛”结构，且两相的界面明显，“岛”相是由于 PPC 剥落而形成的。SEM 统计可知随着 PPC 的质量分数由 10% 增加至 30% 时，PPC 的“岛”相结构的粒径由 6.54 nm 增加至 20.71 nm。由于共混物的形态发展是分散相液滴的破裂和聚结之间的平衡。当 PLA 与 PPC 共混时，PLA 与 PPC 界面粘合力弱，因而 PPC 在剪切力作用下被拉伸成线，然后破碎成小液滴，小液滴汇合并聚结，共混物表现为“海岛”结构。随着 PPC 含量的增加，内聚力逐渐在液滴的破裂和聚结的平衡中占主导地位，因而 PPC 的尺寸增加^[16-17]。

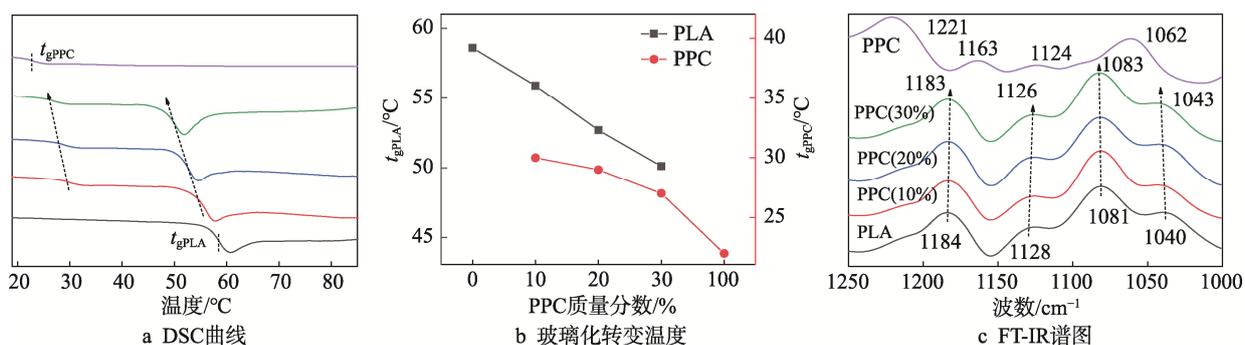


图 2 PLA/PPC 共混物 DSC 曲线及 FT-IR 谱图
Fig.2 DSC curves and FT-IR spectra of PLA/PPC blends

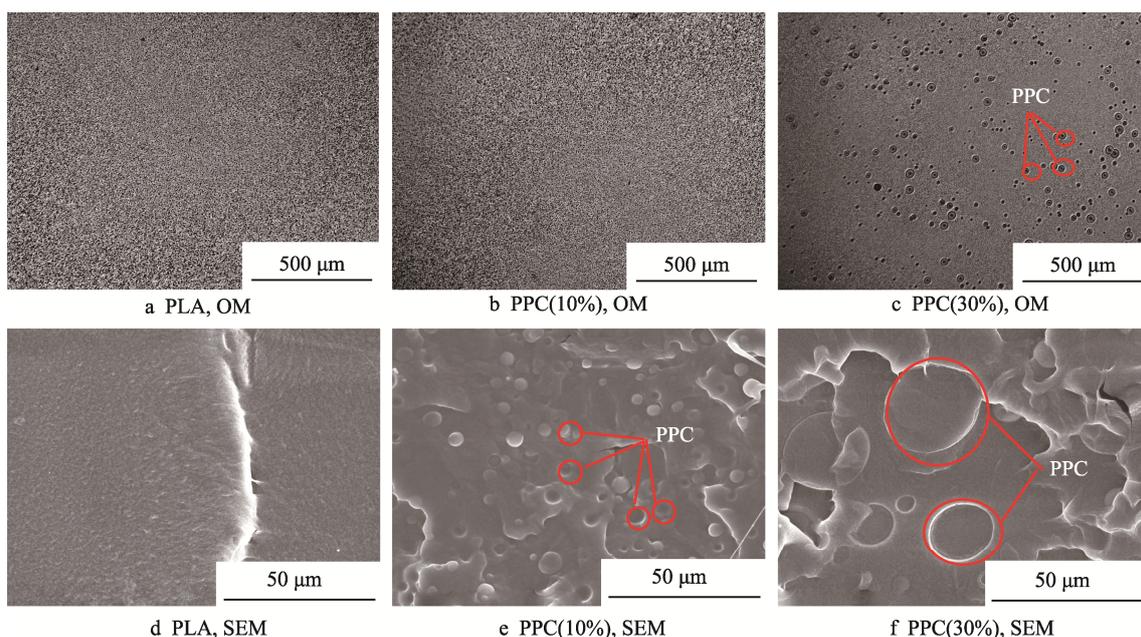


图 3 PLA/PPC 共混物非晶样品 OM 和 SEM 断面形貌
Fig.3 OM and SEM section morphology of amorphous PLA/PPC blends

由图 2 中的 FT-IR 测试及图 3 相分离形貌的直接观察证实了 PLA/PPC 整体上为热力学不相容体系，由于 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}-$ ， $-\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{C}-\text{O}$ 几个基团存在的相互作用导致 PLA/PPC 有一定的相容性，导致 PLA 的 t_g 降低，PPC 的 t_g 升高。

2.2 共混物结晶性能的研究

PLA/PPC 共混物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶后的样品形貌见图 4—5。PLA 及 PLA/PPC 共混物的非晶样品

在偏光显微镜下完全消光，观察不到球晶的存在，原因是 PLA 常温下几乎不结晶，PPC 为非晶样品，二者共混后样品不发生结晶。 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后，可以在显微镜下观察到球晶且 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理样品的球晶略大。球晶较小的原因主要是样品在淬冷到玻璃态的过程中形成了许多预先存在的晶核，这些晶核在退火温度下形成了初级晶核，因而冷结晶得到的结晶样品球晶小而致密^[18]。加入 PPC 后，结晶时间足够长，因而 PLA 球晶布满整个空间，PPC 较难看到。

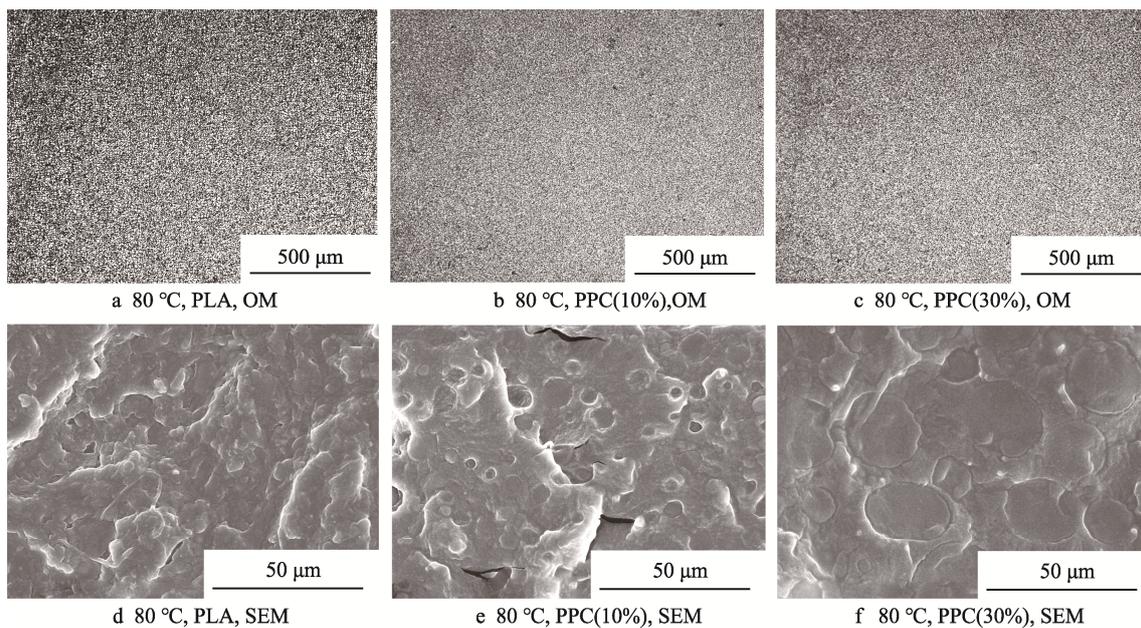


图 4 共混物 α' 晶型样品 OM 和 SEM 断面形貌
Fig.4 OM and SEM section morphology of PLA/PPC blends with α' crystalline form

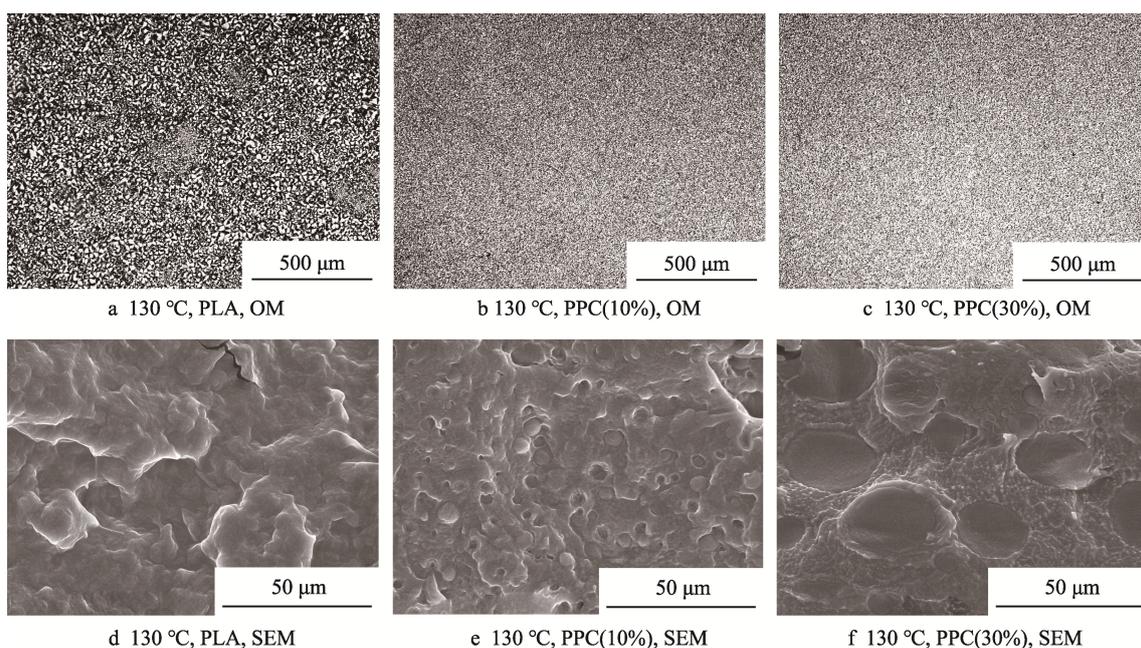


图 5 PLA/PPC 共混物 α 晶型样品 OM 和 SEM 断面形貌
Fig.5 OM and SEM section morphology of PLA/PPC blends with α crystalline form

PLA 球晶尺寸有所减小, 主要是由于 PPC 的质量分数低于 30% 时, PPC 分布在 PLA 的非晶区中^[19], PLA 球晶的生长空间减小。由图 3 中非晶样品的 SEM 图像可知, 非晶样品中的 PLA 具有光滑的断裂表面, 观察不到 PLA 晶体, 结晶后可观察到“海”相明显的晶体堆积, “岛”相依旧为光滑的非晶表面, 进一步证实了“海”相为 PLA, “岛”相为 PPC, PPC 分布于 PLA 的非晶区。

使用 XRD 及 DSC 研究了共混物在不同聚集态的晶体类型及晶体组成, 见图 6—7。PPC 对 PLA 结晶晶型无影响, 共混物表现出与 PLA 相似的谱图, XRD 特征峰对应的角度未发生改变, DSC 对应峰的形状及温度不发生改变, 说明 PPC 的加入不影响 PLA 的晶型。图 6d 以纯 PLA 为例, 显示了不同聚集态 PLA 的 XRD 的谱图差异。非晶样品的 XRD 衍射图表现为一个“馒头”峰, 是典型的非晶相的特征, 表明 PLA/PPC 共混物未经热处理时均为非晶状态, 80 °C 及 130 °C 样品的 XRD 衍射峰出现 PLA 尖锐的结晶峰。结晶温度为 80 °C 时, 共混物在 $2\theta=16.4^\circ$ 和 18.8° 出现 2 个强衍射峰, 分别对应于 α' 晶型的 (200)/(110) 和 (203) 晶面。结晶温度为 130 °C 时形成 α 晶型, 主要表现为: α 晶型 (200)/(110) 和 (203) 晶面对应的角度

高于 80 °C 结晶样品对应的角度, 位于 $2\theta=16.7^\circ, 19.0^\circ$ 位置处, 并且 $2\theta=14.8^\circ, 22.3^\circ$ 衍射峰强度明显增强, 对应于 α 晶型的 (010) 和 (015) 晶面。此外一些弱衍射峰位于 $2\theta=12.3^\circ, 20.8^\circ, 23.0^\circ, 24.1^\circ$ 位置处, 对应于 α 晶型的 (004)/(103), (204), (115), (016) 晶面, 与 Lorenzo 等^[20] 归属的峰位置一致。130 °C 结晶的样品 (110)/(200) 和 (203) 对应的角度更高, 因而晶面间距更小, 表明 130 °C 得到的 α 晶体中分子链堆砌更加紧凑, α 和 α' 晶均属于正交晶系, 拥有相同的 10_3 螺旋链构象, 二者最大的区别体现在 α' 晶螺旋链上的侧甲基 ($-\text{CH}_3$) 相比于 α 晶堆砌更加松散和有序, α' 晶的晶格常数较大^[21]。图 7d 的 DSC 曲线以 PLA 为例显示了不同聚集态 PLA 的 DSC 谱图差异, 可以看出非晶样品升温过程中出现冷结晶放热峰 t_{cc} , 结晶峰面积与熔融峰面积大致相等, 说明未热处理的样品几乎无结晶, 与 OM 观察到的消光现象及 XRD 的“馒头峰”表现一致。80 °C 结晶样品和 130 °C 结晶样品的 DSC 曲线没有出现冷结晶峰, 说明 PLA 在热处理过程中已经达到最大结晶度。80 °C 结晶样品在熔化前出现一个小放热峰 t_{cc1} , 是 α' 晶的特征, 这主要是由于 α' 较不稳定, 在升温过程中发生 α' 向 α 的固相转变, 因而出现一个小放热峰以及随后的吸热峰。130 °C 结

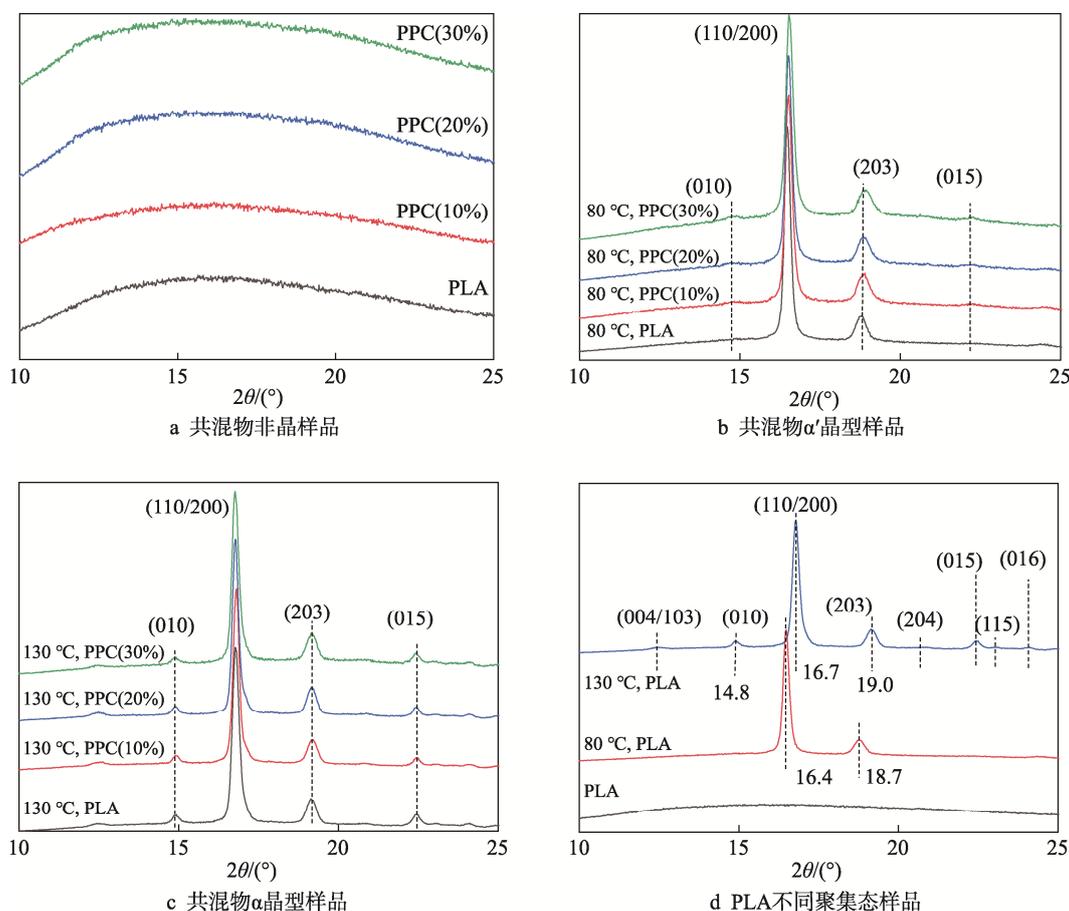


图 6 PLA/PPC 共混物 XRD 谱图
Fig.6 XRD spectra of PLA/PPC blends

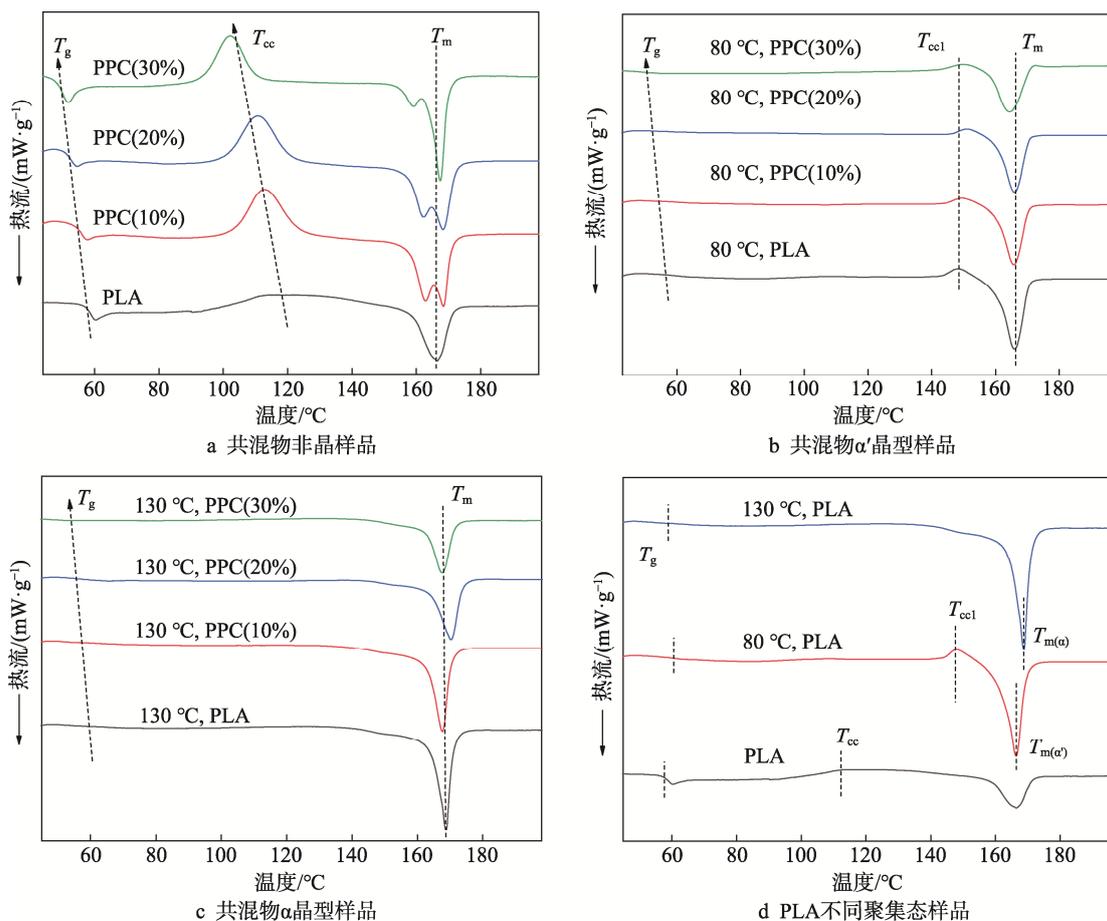


图 7 PLA/PPC 共混物 DSC 曲线
Fig.7 DSC curves of PLA/PPC blends

晶样品熔融前没有放热峰,单一的吸热峰对应于 α 晶体的熔融过程, α 晶体在升温过程中不发生晶型改变及熔融重结晶等过程,且 α 晶体的熔融温度高于 α' 晶体。结晶样品相比于非晶样品 t_g 增加,原因是结晶相的存在限制了非晶相分子链的运动。80 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品 t_g 高于130 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品,说明PLA在80 $^{\circ}\text{C}$ 时分子链在非晶区的迁移率低,降低了晶体的完美程度或获得的最大结晶度,因而在温度增加时迁移率增加,导致在形成的 α' 晶体熔化之前发生固相转化,形成小的放热峰^[22]。

常用三相理论描述PLA的聚集态,包括结晶相(C)、可移动非晶相(MAF)以及受限非晶相(RAF)。受限非晶相指晶相和非晶相界面处的连续区域,相较于可移动非晶相链迁移率更低,自由体积更大。三者的相对数量随热历史的改变而改变。通过图7b和图7c的DSC曲线计算的结晶度(X_c)以及可移动非晶相(X_{MAF})计算结果见图8,随着PPC含量的增加,共混物的结晶度降低,可移动非晶相含量也降低,主要是由于二者的相互作用。130 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品由于温度更高,分子链活性大,因而最终的结晶度略高于80 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品,同时130 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品晶型为 α 晶,

晶胞内的分子链排列更加紧密、有序,相较于80 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品的 α' 晶型,链间相互作用更强,晶相与非晶相耦合作用强,因而130 $^{\circ}\text{C}$ 结晶样品可移动非晶相的含量更低。

2.3 共混物水蒸气阻隔性能的研究

水蒸气透过率测试可以得到薄膜的水蒸气透过率,测试结果见图9。

水蒸气渗透系数计算结果见图10。

水分子渗透共混物的渗透过程见图11。PPC以及晶体结构的存在都能够导致共混物水蒸气渗透系数的下降。气体分子通过溶解、扩散和渗透3个过程渗透薄膜。气体阻隔性能主要由溶解和扩散过程决定。溶解度系数的大小取决于聚合物膜材料与气体分子之间的亲和力和材料的紧密程度,扩散系数与聚合物链的构象变化和链段运动有关。相较于PLA,PPC的水蒸气渗透活化能更低,溶解系数低,对水蒸气的吸附能力更弱,因而PPC对水蒸气的阻隔能力更强,无论结晶或非结晶,PPC在共混物中作为阻隔性较强的颗粒存在,在水蒸气传输过程中起到阻隔的作用,减缓了水蒸气的溶解,共混物的水蒸气渗透系数降

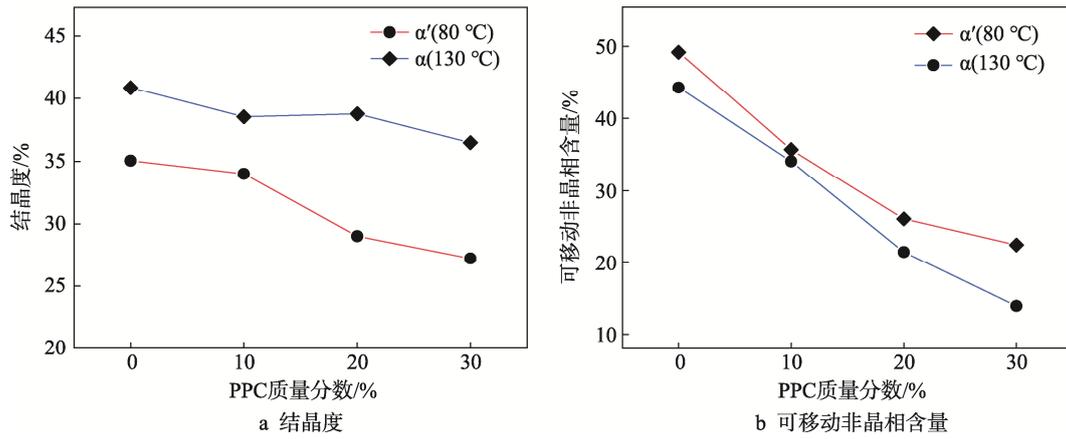


图8 PLA/PPC 共混物结晶度及可移动非晶相含量
Fig.8 Crystallinity and mobile amorphous phase content of PLA/PPC blends

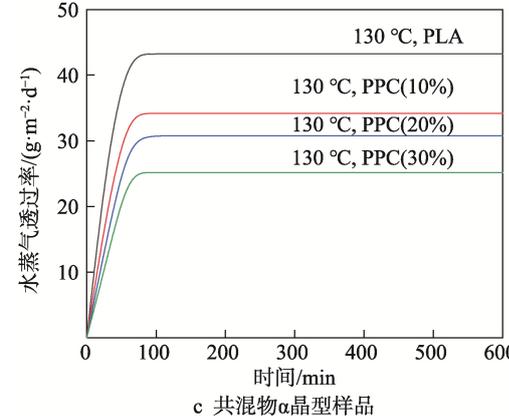
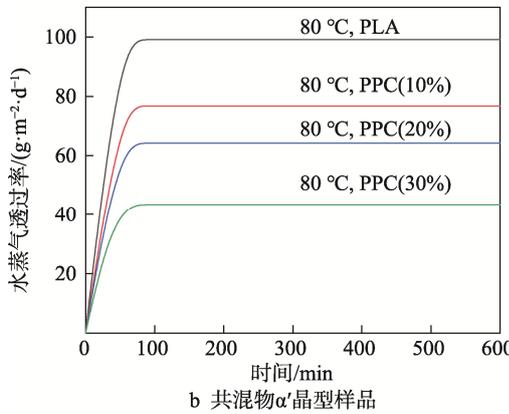
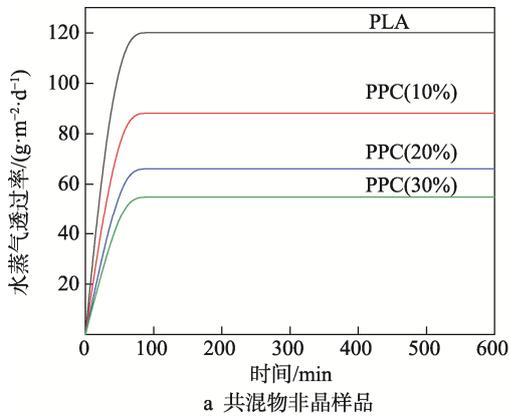


图9 PLA/PPC 共混物水蒸气透过率
Fig.9 Water vapor transmission rate of PLA/PPC

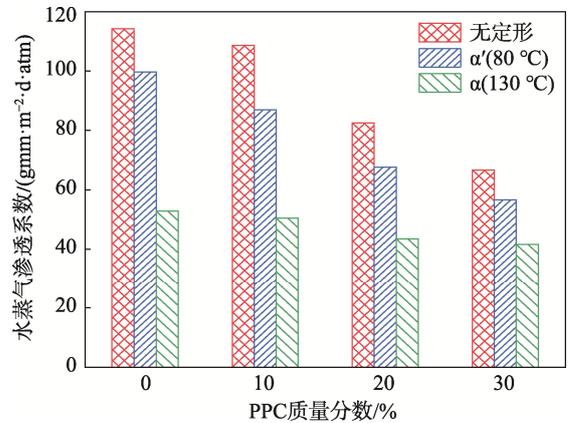


图10 PLA/PPC 共混物水蒸气渗透系数
Fig.10 Water vapor permeability coefficient of PLA/PPC blends

低。PPC对PLA的影响与PLA的多晶型无关，因为PPC的存在并未影响PLA的晶体结构。随着PPC的增加，“岛”状的水蒸气“阻隔物”增大，共混物的水蒸气渗透系数降低。分子链的移动能力对水蒸气扩散系数的影响主要是由于可移动非晶相的存在有利于分子链的运动，水蒸气容易被吸附溶解，而结晶相分子链排列紧密，水蒸气无法吸附和溶解，水蒸气无法透过结晶相，因此结晶后共混物分子链移动被限制，水蒸气扩散系数降低，传输过程中延长了传输路径，共混物水蒸气渗透系数降低，见图11的对比。 α 晶型（130 °C结晶）样品相对于 α' 晶型（80 °C结晶）样品水蒸气渗透系数更低主要是由于晶型的不同以及结晶度的差异。 α 晶型的链段堆积更加紧密，链与链之间产生更强的范德华力，晶相与非晶相耦合较强，分子链移动困难，因而 α 晶对水蒸气的阻隔能力更强，且130 °C结晶样品结晶度更高，可移动非晶相含量更少，更有利于限制分子链的运动，降低共混物的水蒸气渗透系数。130 °C, PPC(30%)样品由于PPC和 α 晶型的同时存在，水蒸气渗透系数最低。

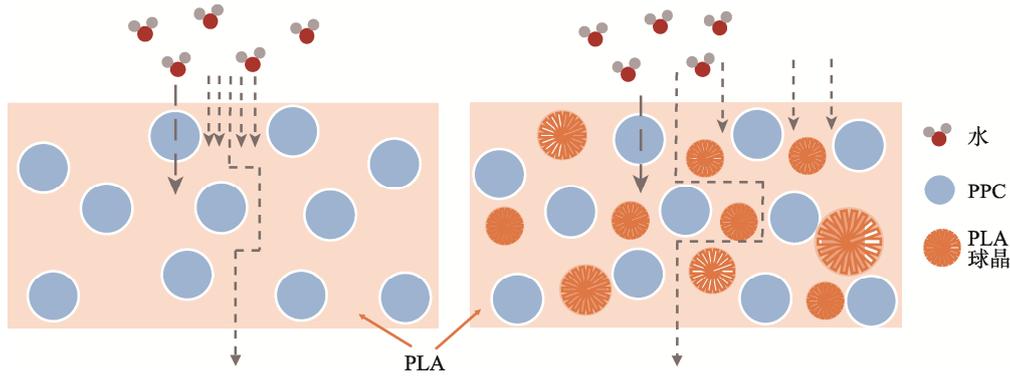


图 11 PLA/PPC 共混物水蒸气渗透过程
Fig.11 Water vapor permeation process of PLA/PPC blends

3 结语

PLA/PPC 共混物的微观结构呈现出“海岛”状形貌特征，这归因于 PLA 与 PPC 之间差的热力学不相容特性。同时，在外界条件不变时，PPC 的引入不会改变 PLA 的凝聚态结构；相比于非晶态共混物，结晶态 PLA/PPC 共混物由于结晶区对水蒸气大的阻隔作用以及结晶区分子链移动能力的下降，使得共混物水蒸气渗透系数降低；与 α' 晶型的结晶态 PLA/PPC 共混物相比， α 晶型的结晶态共混物具有更低的水蒸气渗透系数，这主要归因于 α 晶型中大分子链排列更加紧密，链与链之间产生更强的范德华力，晶相与非晶相耦合较强，促使水蒸气扩散时路径更长。

参考文献：

- [1] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 109—116.
DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress on Modification of Polylactic Acid for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(5): 109—116.
- [2] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835—864.
- [3] KHAKI A, GARMABI H, JAVADI A, et al. Effect of Crystallinity, Crystal Polymorphism, and Graphene Oxide Nanosheets on the Barrier Properties of Poly (L-Lactic Acid)[J]. European Polymer Journal, 2019(118): 53—63.
- [4] DRIESKENS M, PEETERS R, MULLENS J, et al. Structure Versus Properties Relationship of Poly(Lactic Acid)IEffect of Crystallinity on Barrier Properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2010, 47(22): 2247—2258.
- [5] ZHENG Y, PAN P. Crystallization of Biodegradable and Biobased Polyesters: Polymorphism, Cocrystallization, and Structure-Property Relationship [J]. Progress in Polymer Science, 2020, 109(10129): 1—41.
- [6] TARANI E, RENAR K, ZEMLJ L, et al. Cold Crystallization Kinetics and Thermal Degradation of PLA Composites with Metal Oxide Nanofillers[J]. Applied Sciences, 2021, 11(7): 3004.
- [7] ZHANG C, LU L, LI W, et al. Effects of Crystallization Temperature and Spherulite Size on Cracking Behavior of Semi-Crystalline Polymers[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(11): 2961—2972.
- [8] LAURA M, LORENZO D, ANDROSCHE R. Influence of α'/α -crystal Polymorphism on Properties of Poly(L-Lactic Acid)[J]. Polymer International, 2019, 68(3): 320—334.
- [9] COCCA M, LORENZO M, MALINCONICO M, et al. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly(L-Lactic Acid)-ScienceDirect [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 1073—1080.
- [10] MOHAMMADREZA N, DILARA S, PIERRE J, et al. Poly (Lactic Acid) Blends: Processing, Properties and Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019(125): 307—360.
- [11] 陈韶辉, 李涛. 生物降解塑料的产业现状及其发展前景[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(2): 50—54.
CHEN Shao-hui, LI Tao. Industrial Status and Development Prospect of Biodegradable Plastics[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2020, 32(2): 50—54.
- [12] FOGLIA F, MEO A D, IOZZINO V, et al. Isothermal Crystallization of PLA: Nucleation Density and Growth Rates of α and α' Phases[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(9): 1998—2007.
- [13] MA B, WANG X, HE Yong, et al. Effect of Poly(Lactic Acid) Crystallization on Its Mechanical and Heat Resistance Performances[J]. Polymer, 2020: 123280.
- [14] WILLIAMM, HAYNES. CRC Handbook of Chemistry

- and Physics[J]. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 2013,45(2): 33—43.
- [15] ALTOBELLI R, SALZANO L, FILIPPONE G, et al. Interfacial Crowding of Nanoplatelets in Co-Continuous Polymer Blends: Assembly, Elasticity and Structure of the Interfacial Nanoparticle Network[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(37): 6465—6473.
- [16] ZHAO X, HU H, WANG X, et al. Super Tough Poly(Lactic Acid) Blends: a Comprehensive Review[J]. *RSC Advances*, 2020(10): 13316—13368.
- [17] 成培芳, 马晓芳, 胡健, 等. PCL/PLLA 共混体系的微相分离结构调控及力学性能和气体水蒸气阻隔性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 23—30.
CHENG Pei-fang, MA Xiao-fang, HU Jian, et al. Microstructure Control, Mechanical Properties and Vapor Barrier Properties of PCL/PLLA Blends[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(6): 23—30.
- [18] ALEKSANDRA G, ŁUKASZ K, KAROL B, et al. Supermolecular Structure and Nucleation Ability of Polylactide-Based Composites with Silica/Lignin Hybrid Fillers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(1): 263—275.
- [19] GAO M, REN Z, YAN S, et al. An Optical Microscopy Study on the Phase Structure of Poly(L-Lactide Acid)/Poly(Propylene Carbonate) Blends[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(32): 9832—9837.
- [20] LAURA M, COCCA M, MALINCONICO M. Crystal Polymorphism of Poly(L-Lactic Acid) and Its Influence on Thermal Properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2011(522): 110—117.
- [21] WASANASUK K, TASHIRO K, HANESAKA M, et al. Crystal Structure Analysis of Poly(L-lactic acid) α Form on the Basis of the 2-dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements[J]. *Macromolecules* 2011, 44(64): 41—52.
- [22] AN D, KOO D, ZIEGLER M, et al. The Effect of Heat Treatment on Water Sorption in Polylactide and Polylactide Composites via Changes in Glass-Transition Temperature and Crystallization Kinetics[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2011, 49(12): 873—881.