

文章编号:1674-2869(2015)11-0027-06

# 纳米纤维素与蒙脱土对聚乳酸性能的影响

李 洋, 吴 瑶, 覃卉婷, 张 旗\*, 李 超, 刘治田\*  
武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**对纳米纤维素(CNC)和蒙脱土(MMT)进行有机改性,制备了一系列的经纳米纤维素、蒙脱土,以及两者混合改性的聚乳酸(PLA)薄膜,并通过红外测试研究了薄膜的化学结构.用拉伸实验研究了纳米纤维素和有机蒙脱土(OMMT)对 PLA 薄膜机械性能的影响,结果显示,CNC 和 OMMT 的加入分别提升了 PLA 的断裂伸长率和拉伸强度.两种改性剂同时改性的复合薄膜的拉伸强度及断裂伸长率均得到提高,且优于单一添加.热重分析测试结果显示,OMMT 使得聚乳酸热稳定性明显提高,但 CNC 的加入会使聚乳酸的热稳定性有所降低.通过扫描电镜观察薄膜的表面形貌,发现两种添加剂均在聚乳酸中均匀分散,而在添加两种添加剂的复合薄膜中,蒙脱土的分布呈海岛结构.

**关键词:**聚乳酸;薄膜;蒙脱土;纳米纤维素;复合材料

**中图分类号:**0631

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.11.006

## 0 引 言

随着全球温室效应和能耗问题的日益严重,环境友好型塑料的需求逐年增多,生物降解材料已经成为材料科学最有前景的研究热点之一<sup>[1]</sup>.聚乳酸(PLA)作为一种使用可再生植物资源为原料合成的高分子材料,因其优异的降解性和生物相容性受到了广泛关注和研究.目前,聚乳酸已逐渐应用于食品包装、生物医学、纺织行业等各个领域<sup>[2-4]</sup>.然而,由于加工成本较高,利用率低,以及聚乳酸本身存在耐热性差,脆性高,抗张强度弱等缺点,严重限制了其可加工性和应用范围<sup>[5]</sup>.为此,国内外学者对聚乳酸热稳定性和力学性能等改性做出了大量的研究.从改性方法来分类,聚乳酸的改性大致可分为共聚改性和共混改性两种<sup>[6-7]</sup>.

本实验在国内外已有的研究基础上,选用了降解型有机填料纳米纤维素(CNC)和无机纳米填料蒙脱土(MMT)作为聚乳酸的改性剂,使用一种自制的含酯基季铵盐双子表面活性剂<sup>[8]</sup>对它们进行有机改性,旨在改善其与聚乳酸的相容性,并且能在改善聚乳酸性能的同时保证复合材料的可降解性和无毒性.然后用溶液浇铸法制备得到厚度均匀的改性聚乳酸复合薄膜,通过测试分别研究了

纳米纤维素和有机蒙脱土(OMMT)以及同时添加两种纳米改性材料对聚乳酸热性能和机械性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

微晶纤维素,尺寸 50  $\mu\text{m}$ ,百灵威科技有限公司生产;季铵盐双子表面活性剂,自制;钠基蒙脱土,离子交换量 0.9 mmol/g,浙江丰虹粘土化工有限公司生产;聚乳酸 4032D,美国 Nature Work 公司生产,重均分子量 155 000,颗粒状.

### 1.2 纳米纤维素和蒙脱土的有机改性

根据文献报道的方法<sup>[9]</sup>,将微晶纤维素用质量分数 64%的硫酸水解 3 h,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液将反应溶液 pH 调节至中性,离心,将剩余物冷冻干燥,制得纳米纤维素.以去离子水为溶剂,按质量比 1/3 计算,加入自制的季铵盐双子表面活性剂,搅拌 3 h 后离心,冷冻干燥后得到改性纳米纤维素.

按蒙脱土的离子交换量计算加入自制季铵盐双子表面活性剂,在去离子水中搅拌 3 h,用去离子水和乙醇洗涤、离心后在 70  $^{\circ}\text{C}$  下干燥,得到有机改性蒙脱土(OMMT).

收稿日期:2015-10-19

基金项目:国家自然科学基金(51003080);湖北省青年科技晨光计划(2014.5);武汉市应用基础研究(2015010101010018);武汉市软科学研究计划(2015040606010250)

作者简介:李 洋(1991-),男,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:高分子化学与物理.\* 通信联系人

### 1.3 改性聚乳酸复合膜的制备

按照 0.04 g/mL 的浓度将聚乳酸颗粒溶于三氯甲烷,按一定的质量比加入改性纳米纤维素、有机蒙脱土,充分搅拌,经超声处理后,用溶液浇铸法制得不同比例的改性聚乳酸膜,40℃下真空干燥 24 h 后,用自制刮刀刮下,得到厚度约 40 μm 的薄膜备用。

用同样的方法制备纯聚乳酸膜,干燥备用。

### 1.4 表征与测试

采用 D/MAX-III(日本岛津公司)型 X 射线衍射仪测试蒙脱土和改性蒙脱土的层间距;用济南兰光 BLD-200N 电子剥离试验机测试薄膜的拉伸强度及断裂伸长率,测试速率为 5 mm/min;用 Nicolet Impact 420 型傅立叶红外分析仪测试薄膜的 FT-IR 特征吸收谱带;用 PTR-2 型热天平及 CR-T 型高温差热仪测定薄膜的热失重(TG)曲线,测试条件为 N<sub>2</sub> 气氛,范围 30~270℃,升温速率为 10℃/min;用 JSM-5510LV(日本 JEOL 公司)型扫描电子显微镜对薄膜的表面形貌进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 测试

蒙脱土和有机蒙脱土的衍射峰分别出现在  $2\theta=6.97^\circ$  和  $2\theta=3.36^\circ$ ,根据 bragg 方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  计算,经改性后蒙脱土的层间距由 1.267 nm 增至 2.627 nm,这表明季铵盐进入蒙脱土层间,从而撑大了蒙脱土的层间距,成功制备出了插层结构有机蒙脱土。蒙脱土与有机改性蒙脱土的 X 射线衍射曲线见图 1。

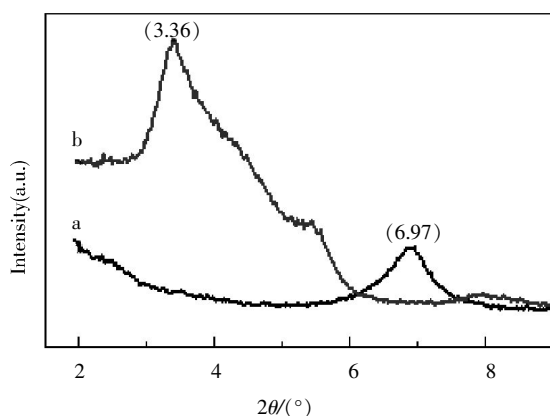


图 1 蒙脱土(a)与有机改性蒙脱土(b)的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of MMT(a) and OMMT(b)

### 2.2 FT-IR 分析

纯 PLA、CNC/PLA、CNC/OMMT/PLA 的红外光谱见图 2。如图 2a 所示,2 998 cm<sup>-1</sup> 和 2 942 cm<sup>-1</sup>

处吸收峰为甲基中 C—H 键的伸缩振动,1 751 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为 C=O 键伸缩振动,1 204 cm<sup>-1</sup> 和 1 075 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应 C—O—C 的对称和非对称伸缩振动,以上均为 PLA 的特征吸收峰。由图 2a 和 2b、2c 对比可知,在添加了 s-CNC 后,在 3 341 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个新的特征峰,为 CNC 中 O—H 键的伸缩振动,此处为 CNC 的特征峰之一<sup>[10]</sup>,表明 CNC 已经进入 PLA 薄膜中。而 2c 与 2b 所显示的吸收峰无明显区别,这是由于本实验中 MMT 与 CNC 所使用的改性剂一致,而 MMT 本身的特征峰被覆盖所致。

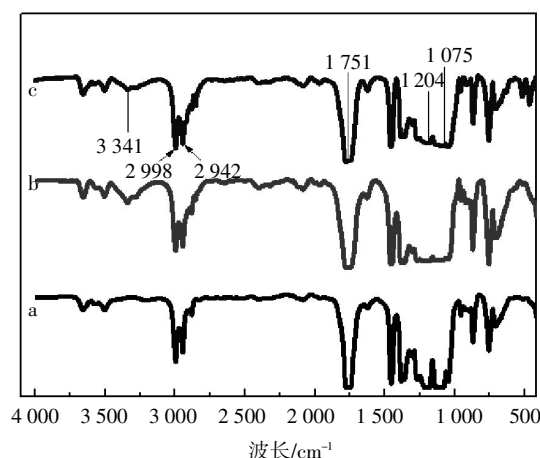


图 2 纯 PLA(a),CNC/PLA(b),CNC/OMMT/PLA(c) 的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of PLA(a),CNC/PLA(b) and CNC/OMMT/PLA(c)

### 2.3 拉伸性能

CNC 对 PLA 拉伸性能的影响如图 3 所示,随着 CNC 添加量的增大,复合膜的拉伸强度缓慢下降,这可能是由于 CNC 的加入导致 PLA 结晶度的下降所致;而复合膜的断裂伸长率则显示了先增大后减小的趋势,在 5% 时达到最大值,这是由于 CNC 表面存在大量活性较高的表面羟基,这些羟基与 PLA 分子间形成氢键,削弱了分子链间的交联结点,从而起到了增塑的作用;但 CNC 添加量继续增大时,由于自身团聚作用导致 CNC 在 PLA 中的分散性下降,界面粘结性变差,PLA 结构缺陷增多,薄膜的断裂伸长率下降<sup>[11-12]</sup>。

OMMT 改性聚乳酸的拉伸实验结果如图 4 中显示,随着 MMT 的添加量的增大,PLA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,这是由于 MMT 的片层结构与 PLA 分子链存在较强的界面相互作用,且 MMT 片层本身具有较强的刚性<sup>[13-14]</sup>,在添加量为 3% 以内时,MMT 片层

在聚乳酸中分散良好,这些原因都使得复合膜的拉伸强度增大,但当 MMT 添加量超过 3% 时,薄膜的机械性能变差,其原因可能是由于 MMT 量增大而产生团聚导致的。

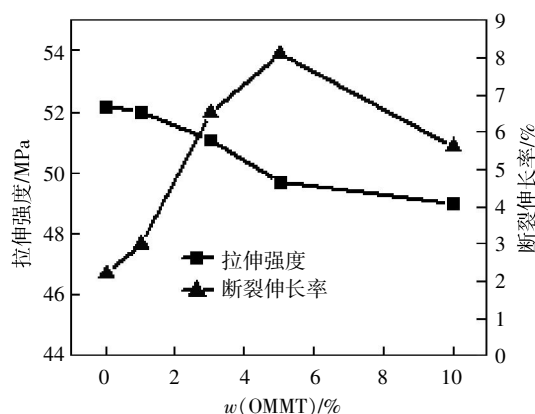


图 3 CNC 添加量对 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig.3 Effect of CNC on tensile strength and elongation at break of PLA

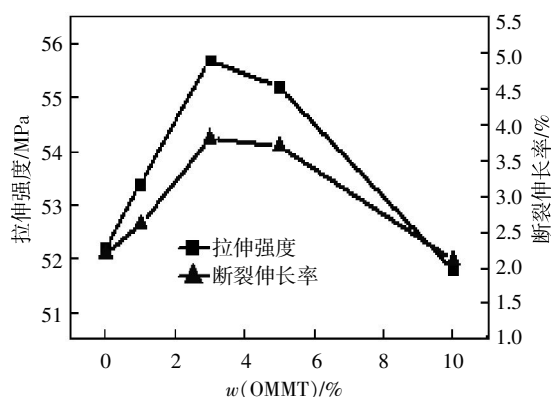


图 4 OMMT 添加量对 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig.4 Effect of OMMT on tensile strength and elongation at break of PLA

将两种纳米改性材料同时加入聚乳酸所得的 CNC/OMMT/PLA 复合材料的力学性能测试结果如图 5 所示(OMMT 添加质量分数固定为 3%,改变 CNC 的添加量),通过图 3 与图 5 的对比可知, CNC/OMMT/PLA 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率曲线与仅添加 CNC 的改性 PLA 薄膜的拉伸性能曲线变化趋势一致,而在添加 CNC 质量分数相同的情况下,OMMT 的加入使得拉伸强度和断裂伸长率均得到了进一步的提升,这是由于质量分数为 3% 的 OMMT 在 PLA 基体中分散性良好,而两种纳米改性材料对 PLA 拉伸性能的改性可能存在协同作用。

## 2.4 热重(TG)分析

TG 测试结果如图 6 所示,4 种薄膜显示出了

不同程度的热损失,其中 100 °C 以下时的热损失主要为残留溶剂,从 210 °C 左右起,CNC/PLA 的热损失速率明显增大,这是由于 CNC 的热稳定性较差,开始出现热分解,同时,CNC 的加入也增大了 PLA 分子链的活动性,使其更容易散热<sup>[15]</sup>;同样地,对比图 6c 与 6d,CNC/OMMT/PLA 比 OMMT/PLA 热损失速率更大。而由图 6a 与 6c 对比可知,在添加 OMMT 之后,复合薄膜得到热损失明显减小,这是因为蒙脱土本身为一种热稳定性良好的无机填料,同时,其片层结构具有很好的隔热性能,使得热分解产生的低聚物和小分子难以扩散<sup>[16]</sup>;该结果也可从侧面证明经有机改性后的蒙脱土与 PLA 相容性较好;4 种 PLA 复合薄膜中,耐热性最差的 CNC/PLA 膜在 250 °C 时热损失在 8% 以内,这也基本保证了复合材料在加工中的耐热性能。

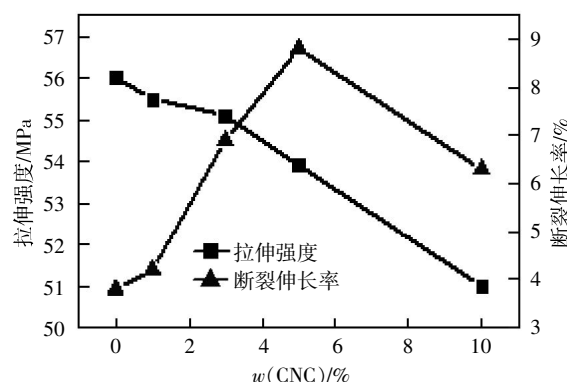


图 5 CNC/OMMT/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig.5 Tensile strength and elongation at break of CNC/OMMT/PLA composites

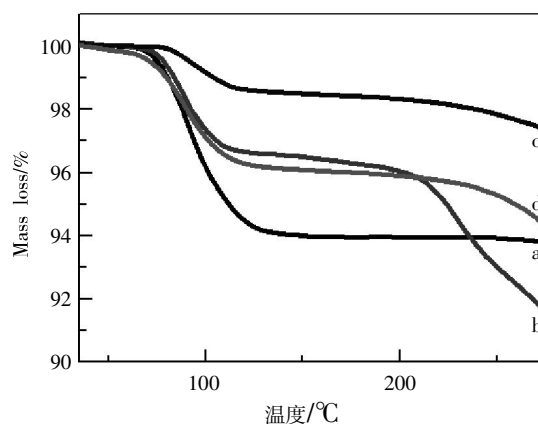


图 6 纯 PLA(a),CNC/PLA(b),OMMT/PLA(c), CNC/OMMT/PLA(d)的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of PLA(a),CNC/PLA(b),OMMT/PLA(c) and CNC/OMMT/PLA(d)

## 2.5 SEM 测试

纯 PLA,CNC/PLA,OMMT/PLA,CNC/OMMT/PLA 的 SEM 照片见图 7。如图 7a 所示,纯 PLA 的表面

存在不平滑的褶皱;图 7b 中,CNC(质量分数 5%) 在 PLA 基体中的分散性和相容性良好,PLA 复合膜表面更加光滑,可能是 CNC 的表面羟基与 PLA 分子形成氢键,削弱了交联结点所致;而由图 7c 观察可知,OMMT(质量分数 3%)在 PLA 基体中相容性较 CNC 稍差,存在少量团聚现象;图 7d 所示,

在同时添加 CNC(质量分数 5%)和 OMMT(质量分数 3%)之后,CNC 在 PLA 基体中的相容性与分散性无明显变化,而 OMMT 亦分散均匀,在聚乳酸中呈海岛结构,这种结构对聚乳酸产生了增强增韧的效果,这也与拉伸实验结果中同时添加两种改性材料,聚乳酸性能得到进一步提升的结果相吻合.

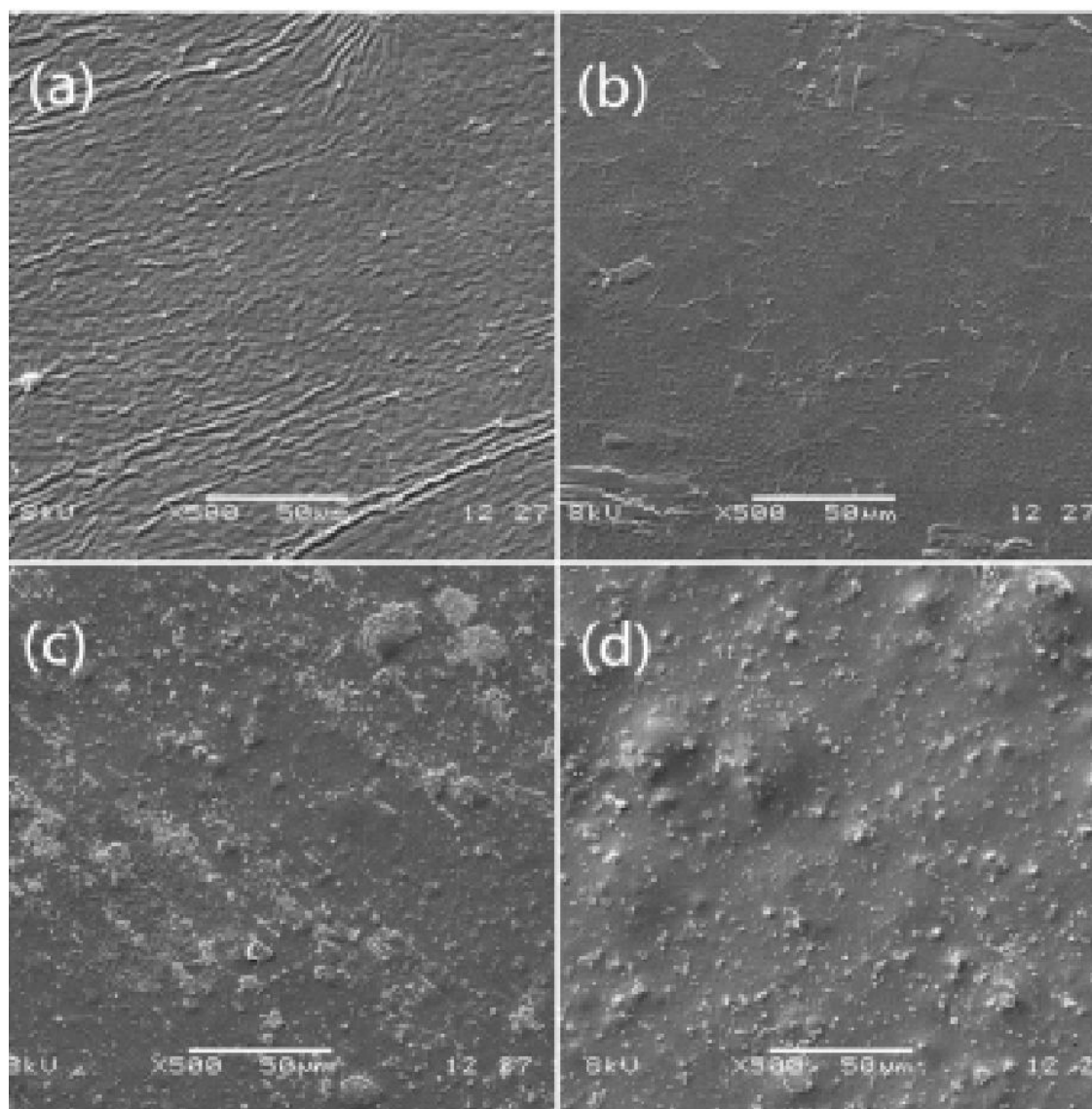


图 7 纯 PLA(a),CNC/PLA(b),OMMT/PLA(c),CNC/OMMT/PLA(d)的 SEM 图

Fig.7 SEM images of PLA(a),CNC/PLA(b),OMMT/PLA(c) and CNC/OMMT/PLA(d)

### 3 结 语

实验成功制备了一系列聚乳酸及改性聚乳酸复合薄膜,两种纳米改性材料在聚乳酸基体中均匀分散,其中纳米纤维素显著提升了聚乳酸的断裂伸长率,蒙脱土明显改善了聚乳酸的拉伸强度和热稳定性,而同时添加两种改性材料使得 PLA 复合薄膜的机械性能得到了进一步提升.

### 致 谢

感谢国家自然科学基金、湖北省青年科技晨光计划、武汉市应用基础研究项目、武汉市软科学研究计划对本研究的资助!

### 参考文献:

- [1] LASPRILLA A J R, MARTINEZ G A R, LUNELLI B

- H, et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30(1): 321–328.
- [2] 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(3): 119–123.
- MA L. Research and application of polylactic acid (PLA) biodegradable plastics in packaging field [J]. *Packaging Engineering*, 2010(3): 119–123. (in Chinese)
- [3] FORTUNATI E, ARMENTANO I, ZHOU Q, et al. Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1596–1605.
- [4] YAZDANPANAHI A, AMOABEDINY G, SHARIAT-PANAHI P, et al. Synthesis and characterization of polylactic acid tubular scaffolds with improved mechanical properties for Vascular Tissue Engineering [J]. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2014 (28): 99–105.
- [5] MATHEW A P, OKSMAN K, SAIN M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97 (5): 2014–2025.
- [6] ANDERSON J M, SHIVE M S. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, 64: 72–82.
- [7] FUKUSHIMA K, TABUANI D, ARENA M, et al. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly (lactic acid) nanocomposites [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, 73(3): 540–549.
- [8] 高志农, 吕波, 魏俊超. 含酯基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性 [J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2006, 52(2): 159–162.
- GAO Z N, LYU B, WEI J C. Synthesis and property of biquaternary ammonium salt surfactants with ester bond [J]. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition*, 2006, 52(2): 159–162. (in Chinese)
- [9] LU P, HSIEH Y L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 564–573.
- [10] 张力平, 唐焕威, 曲萍, 等. 一维棒状纳米纤维素及光谱性质 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4): 1097–1100.
- ZHANG L P, TANG H W, QU P, et al. Spectral property of one-dimensional rodlike nano cellulose [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(4): 1097–1100. (in Chinese)
- [11] SURYANEGARA L, NAKAGAITO A N, YANO H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7): 1187–1192.
- [12] JONOOBI M, HARUN J, MATHEW A P, et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(12): 1742–1747.
- [13] 杨科, 王锦成, 郑晓昱. 蒙脱土的结构, 性能及其改性研究现状 [J]. *上海工程技术大学学报*, 2011, 25 (1): 65–70.
- YANG K, WANG J C, ZHENG X Y. Current study of structure, property and modification of montmorillonite [J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2011, 25(1): 65–70. (in Chinese)
- [14] JO B W, PARK S K, KIM D K. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(1): 14–20.
- [15] KARGARZADEH H, AHMAD I, ABDULLAH I, et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers [J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 855–866.
- [16] 甄卫军, 马小惠, 袁龙飞, 等. 聚乳酸/有机蒙脱石纳米插层复合材料的制备及表征 [J]. *非金属矿*, 2008, 31(4): 48–52.
- ZHEN W J, MA X H, YUAN L F, et al. Preparation and characterization of polylactic acid/organomontmorillonite intercalation nanocomposite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(4): 48–52. (in Chinese)

## Effect of cellulose nanocrystals and montmorillonite on properties of polylactic acid composites

*LI Yang, WU Yao, QIN Hui-ting, ZHANG Qi, LI Chao, LIU Zhi-tian*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** After modifying cellulose nanocrystals (CNC) and montmorillonite (MMT) organically, a series of films, including pure polylactic acid (PLA), CNC or organic montmorillonite (OMMT) modified PLA, and CNC/OMMT mixed-modified PLA were prepared. The chemical structures of PLA and PLA composites were characterized by FT-IR. The effect of CNC and OMMT on the mechanical properties of PLA was studied by tensile test. The results reveal that the additions of CNC and OMMT improve the elongation at break and tensile strength of PLA, respectively, and CNC/OMMT mixed-modified PLA shows better properties than single additive-modified PLA. The result of thermogravimetric analysis shows that the thermostability of PLA is enhanced by adding OMMT, while it is reduced by mixing CNC. The surface morphology of the films was observed by scanning electron microscope. The images show that CNC and OMMT disperse in PLA evenly, and OMMT presents a sea island structure in CNC/OMMT mixed-modified PLA film.

**Keywords:** polylactic acid; film; cellulose nanocrystals; montmorillonite; composite

本文编辑: 龚晓宁