

# 聚乳酸/有机改性蒙脱土复合材料的制备及结晶性能研究

赵亮亮<sup>a</sup>, 苏娟娟<sup>a,b</sup>, 韩建<sup>a,b</sup>, 朱斐超<sup>a,b</sup>, 欧璐<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 浙江省产业用纺织材料制备技术重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 以多巴胺作为有机改性剂, 通过溶液法处理蒙脱土(MMT)制得有机改性蒙脱土(OMMT), 并经熔融共混法制备 PLA/OMMT 质量百分比为 99 : 1 的 PLA/OMMT 复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外(FTIR)及热重(TG)对 OMMT 进行测试和分析, 确认 MMT 片层上接枝有聚多巴胺分子。研究发现: 在聚合物反应中随着多巴胺用量的增加和反应时间的延长, MMT 片层上的聚多巴胺含量增大, MMT 片层间距增大; PLA/OMMT 复合材料的冷结晶温度降低、晶粒尺寸变小、结晶度增大, OMMT 起到很好的成核剂作用, 促进了 PLA 结晶性能的提高。

**关键词:** PLA; 蒙脱土; 成核剂; 结晶

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 05-0652-05

## 0 引言

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性、生物降解性及较好的机械性能, 是目前研究最具开发潜力的生物降解材料之一<sup>[1]</sup>。但 PLA 结晶速率慢, 成型制品大多成非晶态, 同时玻璃化转变温度较低, 这使得 PLA 的耐热性差, 在一定程度上限制了其更广泛的应用。因此, 有效地提高 PLA 的结晶速率, 改善 PLA 的耐热性, 有着重要的意义。通过添加成核剂来改善 PLA 的结晶性能是最常见的方法<sup>[2]</sup>。蒙脱土(MMT)作为一种片层状的无机纳米粒子, 可作为成核剂而大大促进聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯等的结晶速率, 同时, MMT 的片层结构还可赋予材料较好的耐热性。但天然 MMT 是亲水性的, 与大多数非极性聚合物的相容性较差, 因此, 需要对 MMT 进行有机改性处理, 降低表面能, 增加聚合物与其之间的亲和性<sup>[3-4]</sup>。MMT 是 2 : 1 型纳米尺度的硅氧四面体-铝氧八面体片层结构, 层间以范德华

力结合, 键能较弱, 易水解。有机改性剂在降低 MMT 亲水性的同时也可使 MMT 片层间距增大, 更有利于聚合物分子链插层进入 MMT 片层间, 形成插层或剥离结构的复合材料<sup>[5]</sup>。

有研究表明, 多巴胺(dopamine hydrochloride)中含有的邻苯二酚能够形成氢键、金属配体络合物等, 使其与材料之间具有很强的粘附性<sup>[6-7]</sup>。Yang 等<sup>[8]</sup>用多巴胺改性处理 MMT, 之后与环氧树脂熔融共混。该研究发现, 环氧树脂与改性 MMT 之间有很强的相互作用, 这种强的相互作用主要是由于氢键的形成, 大大提高了环氧树脂的热机械性能。由于 PLA 中含有端羧基和端羟基, 将多巴胺改性处理后的 MMT 加入到 PLA 中, 会与 PLA 产生强的相互作用如氢键等, 增强 PLA 与 MMT 之间的界面粘结强度, 本文通过溶液法用多巴胺对 MMT 进行有机改性处理, 经简单的熔融共混制备 PLA/OMMT 复合材料, 并针对聚乳酸结晶性能展开研究。

收稿日期: 2016-11-2 网络出版日期: 2017-01-19

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ16E030005)

作者简介: 赵亮亮(1990-), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事聚乳酸改性方面的研究。

通信作者: 韩建, E-mail: hanjian8@zstu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

原料:聚乳酸(PLA):4032D,美国 Nature Works 公司生产,分子量分布指数为 1.74,重均分子量为 207 kDa。MMT:PGW,美国 NANOCOR 公司提供。多巴胺:H8520, SIGMA 公司提供。Tris (hydroxyl-methyl) sminomethane (TRIS):ACS 级试剂, SIGMA-ALDRICH 公司生产。丙酮:分析级试剂,浙江三鹰公司提供。

主要仪器: SJZS-10A 微型锥型双螺杆挤出机(武汉市瑞鸣实验仪器有限公司)、XLB 25-D 平板硫化机(浙江双力集团湖州星力橡胶机械制造有限公司)、XMTD-8222 真空干燥箱(上海精宏试验设备有限公司)、FreeZone® 冷冻干燥机(美国 LABCONCO 公司)、CP213 电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司)、DF-101S 集热式加热搅拌器(常州普天仪器制造有限公司)。

### 1.2 试样制备

有机蒙脱土的制备:将 3 g MMT 加入 300 mL 去离子水中配成悬浊液,然后剧烈搅拌 4 h,静置 48 h。在一定温度条件下,倒入含有多巴胺的 200 mL 去离子水溶液中,加入适量的缓冲剂 TRIS 调节 pH 值为 9,反应一定时间。多巴胺聚合物(PDOPA)在 pH 值为 9 的条件下,由多巴胺分子在去离子水溶液中自聚合 20 h 得到。改性 MMT 样品以丙酮为溶剂,在转速为 8000 rpm 条件下离心,每次离心 10 min,至少用丙酮溶剂离心六遍,以确保未聚合在 MMT 表面的多巴胺单体清洗干净。制备的 PDOPA 溶液以去离子水为溶剂,在同样的条件下离心,至少六遍,确保未聚合的多巴胺单体清洗干净。所得产物在冷冻干燥箱中干燥,制得多巴胺改性蒙脱土(OMMT)。

PLA/OMMT 复合材料的制备:共混前,PLA 在 60 °C 真空干燥 12 h。OMMT 在 80 °C 真空条件下干燥 12 h。PLA 与 OMMT 经微型双螺杆挤出机熔融共混,OMMT 添加量为 1 wt%,螺杆挤出机温度设置为 175、180、180、180 °C,共混时间为 10 min,转速为 50 rpm。共混物在平板硫化机上压板,压板温度为 180 °C,压力为 10 MPa,保压 4 min 后迅速将样品取出并在冷水中冷却,制得脆冷样品。对比样品纯 PLA 及 PLA/MMT 也是采用上述相同的制备方法。

### 1.3 性能测试与表征

a) X 射线衍射仪(XRD)测试:采用 BrukerD8 Discover 型,工作电压为 40 kV,  $2\theta$  范围为  $2^{\circ}\sim 16^{\circ}$ ,扫描速率  $3^{\circ}/\text{min}$ 。

b) 傅里叶红外(FTIR)测试:采用美国 Nicolet 公司的 5770 型,测试范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 64。

c) 热失重(TG)测试:采用美国 Perkin Elmer 公司的 PYRIS 1 型,  $\text{N}_2$  氛围,升温速率  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,测试范围  $25\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

d) 差示扫描量热仪(DSC)测试:采用美国 Perkin Elmer 公司 DSC8000 型,  $\text{N}_2$  保护,从  $25^{\circ}\text{C}$  升温到  $190^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,停留 3 min 消除热历史。再以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降温到  $25^{\circ}\text{C}$ 。然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $190^{\circ}\text{C}$ ,并记录二次升温曲线。

e) 热台偏光显微镜(POM)表征:采用英国 Linkam 公司/德国徕卡公司 LEICA DMLP TL&RT 型,先从  $25^{\circ}\text{C}$  升温到  $190^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。停留 2 min 消除热历史,再从  $190^{\circ}\text{C}$  迅速降温到  $130^{\circ}\text{C}$  的等温结晶温度,降温速率为  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,观察此时温度下样品的结晶形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱土 XRD 分析

MMT 及 OMMT 的 XRD 曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,钠基蒙脱土的第一衍射峰出现在  $2\theta$  为  $9.11^{\circ}$  处,由 Bragg 方程  $2d \sin\theta = \lambda$  (其中,  $d$  为蒙脱土片层之间的距离,  $\theta$  为半衍射角,  $\lambda$  为入射线波长)可以算出其层间距为  $d = 0.96\text{ nm}$ 。经过 1.0 g 多巴胺改性处理 10 h 后,OMMT 第一衍射峰向小角度移动到  $6.35^{\circ}$ ,层间距增加到 1.11 nm,说明有聚多巴胺分子插层进入到 MMT 片层之间。当多巴胺含量增大一倍,时间仍为 10 h 时,第一衍射峰仍向小角度移动,但移动量比较少,  $2\theta$  角为  $6.22^{\circ}$ ,层间距为  $d = 1.42\text{ nm}$ 。当时间增大一倍后,即 2.0 g DOPA 处理 20 h 时,OMMT 的衍射峰向小角度移动量较大,偏移至  $4.97^{\circ}$ ,片层间距增大到  $d = 1.77\text{ nm}$ ,说明聚合多巴胺进入到蒙脱土片层间的含量增加。这与 Yang 等<sup>[8]</sup>用多巴胺改性处理 MMT 的研究结果一致,多巴胺与 MMT 的比值为 0.55,经过 20 h 处理后,MMT 的片层间距从 1.19 nm 增大到 1.82 nm。XRD 结果表明,用多巴胺改性 MMT,可使 MMT 的片层间距增大,并且片层间距会随着多巴胺用量和聚合时间的增加而逐渐增

大。在本文中,改性蒙脱土始终为片层结构,并没有形成剥离结构,因为 XRD 中反映蒙脱土层状结构的第一衍射峰清晰可见。

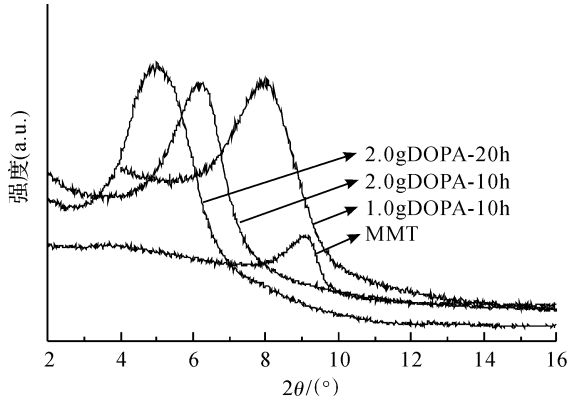


图1 MMT及OMMT的XRD曲线

2.2 傅里叶红外(FTIR)光谱分析

图2所示为MMT、OMMT及PDOPA的红外光谱图。从图2中可以看出,PDOPA和OMMT在 $1508\text{ cm}^{-1}$ 处均有羟基的伸缩振动峰,而MMT在 $1508\text{ cm}^{-1}$ 处并无吸收峰。同时,OMMT和PDOPA在 $1608\text{ cm}^{-1}$ 处也有吸收峰,而MMT是在 $1641\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰。红外结果再次证实了,DOPA被成功的聚合于MMT片层上<sup>[8-9]</sup>。此外,发现OMMT在 $3425\text{ cm}^{-1}$ 和 $3627\text{ cm}^{-1}$ 附近存在较宽且强的吸收峰,分别是蒙脱土片层间吸附水—OH的伸缩振动峰和蒙脱土片层铝氧四面体结构的铝氧基振动峰,这表明蒙脱土的层状结构仍然存在。

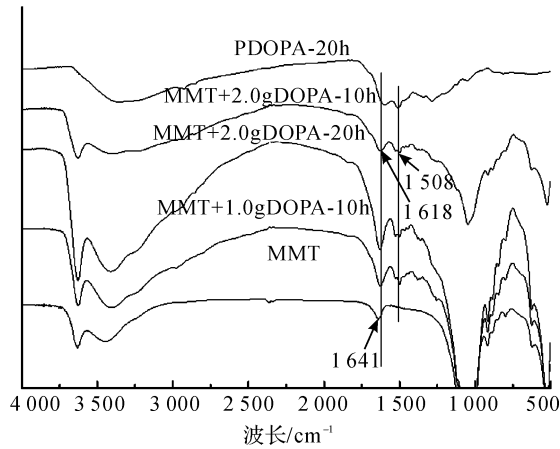


图2 MMT、PDOPA及OMMT的红外光谱图

2.3 热重(TGA)分析

为进一步确定多巴胺分子是否聚合在MMT片层上以及聚合在MMT片层上多巴胺的含量,采用热重(TGA)分析。图3为聚合时间为20 h,在不同多巴胺浓度处理条件下的热重曲线图。表1列出了

热分解过程中相关的数据。从图3中可看出,在 $0\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,MMT表面吸附水和片层间自由水的失重率为 $2.98\text{ wt}\%$ 。PDOPA的起始分解温度是 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,完全分解温度是 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可知,OMMT在 $50\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的热失重是由于聚合在MMT片层上多巴胺分子链的分解。在温度达到 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,即聚合多巴胺分解完全时,经 $1.0\text{ g}$ 多巴胺处理后的OMMT,其热失重率为 $15.30\text{ wt}\%$ ,而经过 $2.0\text{ g}$ 多巴胺改性处理的OMMT,热失重率增加到 $17.14\text{ wt}\%$ 。上述结果说明,多巴胺被成功的聚合于MMT片层上,并且随着反应中多巴胺浓度的增大,聚合在MMT片层上的PDOPA含量增加,这与FTIR、XRD测试结果一致。

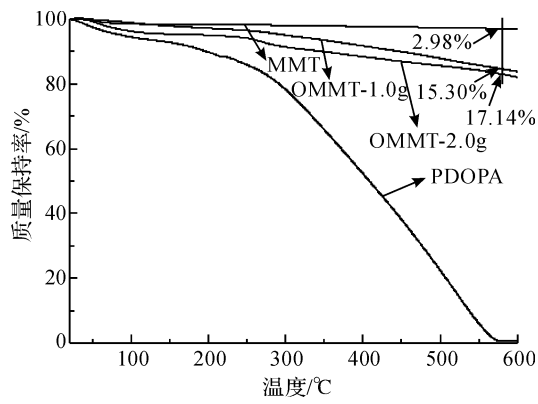


图3 MMT、PDOPA及OMMT的热重曲线

表1 PDOPA及MMT热重图

样品	多巴胺用量/g	失重率/%
PDOPA	2.0	100
MMT	0	2.98
OMMT-1g	1.0	15.30
OMMT-2g	2.0	17.14

2.4 结晶行为研究

图4为PLA、PLA/MMT、PLA/OMMT样品的DSC曲线图,其中MMT及OMMT的添加量为1%。所有样品的熔融峰均呈现为肩峰,这主要是由于PLA的熔融重结晶,高温处的熔融峰( $169.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ )对应PLA的链段排列有序性更高,结晶更加完善。加入OMMT后,高温度的熔融峰相比于低温度的熔融峰变得突出,这说明OMMT有助于PLA分子链的有序排列,从而形成更为完善的晶体。此外,从图4中可明显观察到PLA的冷结晶峰,PLA/MMT的冷结晶温度向低温方向偏移,而且冷结晶峰的峰宽变窄,说明MMT起到了成核剂的作用<sup>[10]</sup>,使得PLA基体的

分子链在较低温度下,其运动能力还不强时就可以吸附于 MMT 片层周围而局部规整堆砌,促进 PLA 的结晶。而加入 1 wt%OMMT,相比于 PLA/MMT 体系,PLA/OMMT 体系的冷结晶峰向低温方向偏移 3 °C。这主要归因于 OMMT 与 PLA 之间更好的界面相容性,不仅有利于 OMMT 在 PLA 中的均匀分散,也更有助于 PLA 分子链在 OMMT 表面的吸附及规整排列,从而起到更好的成核效果,显著地提高 PLA 的结晶速率。此外,通过熔融焓  $\Delta H_m(\text{J/g})$ 、冷结晶焓  $\Delta H_c(\text{J/g})$ 。按公式(1)计算结晶度:

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w_f \Delta H_{0m}} \times 100 \quad (1)$$

其中: $\Delta H_{0m}$ 为 PLA 完全结晶时的热焓,取值 93.7 J/g<sup>[11]</sup>, $w_f$ 是共混物中聚乳酸所占的质量百分数。

表 2 PLA 及 PLA 复合材料的 DSC 曲线分析

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
PLA	65	114.6	164.2	169.7	6.52	-26.15	31.53
PLA/MMT	65	113.5	164.0	169.7	6.96	-26.22	32.75
PLA/OMMT	65	110.2	162.2	168.4	9.45	-25.04	33.89

## 2.5 结晶形态分析

图 5(a)~(c)分别为纯 PLA、PLA/MMT、PLA/OMMT 在 130 °C 条件下等温结晶 30 min 后的结晶形态。可以看出,所有样品中 PLA 晶体堆砌为球状晶体,观察到明显的马耳他十字,是典型的球晶<sup>[12]</sup>。对比三个样品可以发现:纯 PLA 中球晶的数量较少,分布不匀;PLA/MMT 体系的晶核密度增大,球晶在体系中较均匀分布,球晶尺寸减小<sup>[13]</sup>;而在 PLA/OMMT 体系中,晶核密度进一步增大,球晶尺寸减小,而且分布更加均匀。这说明 OMMT 的成核剂效果比 MMT 要好,与上述的 DSC 结果中 PLA/OMMT 体系的冷结晶峰相比于 PLA/MMT 向低温方向偏移 3 °C 一致。再次证实了多巴胺改性 MMT 制备得到的 OMMT,可以作为 PLA 的有效成核剂而缩短其结晶诱导时间,提高聚乳酸的结晶性能。

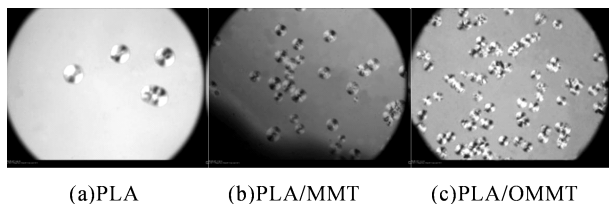


图 5 PLA 及 PLA 复合材料物在 130 °C 的等温结晶形态

从表 2 中可以看出,PLA/OMMT 比 PLA/MMT 的结晶度有所提高。

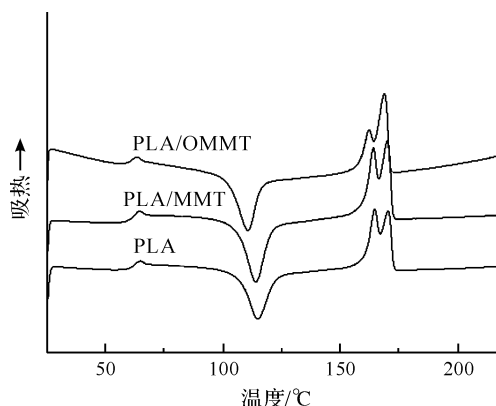


图 4 PLA 与 PLA 复合材料的 DSC 曲线

## 3 结论

a)多巴胺经过溶液法改性处理 MMT,发现多巴胺可成功聚合于 MMT 片层上,提高了 OMMT 与 PLA 之间的界面相互作用,此改性 MMT 的方法也可用于其他聚合物/改性蒙脱土复合材料中,来提高聚合物的综合性能。

b)少量的 OMMT 在 PLA/OMMT 体系中起到很好的成核剂作用,大大提高了 PLA 的结晶速率及晶核密度、结晶度。后续可进一步研究 OMMT 的加入对 PLA 的耐热性、机械性能的影响,以及研究在添加不同含量 OMMT 时,PLA/OMMT 复合材料的结晶性能。

## 参考文献:

- [1] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (22): 8493-8501.
- [2] XING Q, ZHANG X, DONG X, et al. Low-molecular weight aliphatic amides as nucleating agents for poly(L-lactic acid): conformation variation induced crystallization enhancement[J]. Polymer, 2012, 53(11): 2306-2314.



- [3] PARK S J, KIM B J, SEO D I, et al. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites [J]. Materials Science & Engineering A, 2009, 526(1): 74-78.
- [4] 王毅, 冯辉霞, 雒和明, 等. 改性剂种类对蒙脱土结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 563-567.
- [5] BAGHERZADEH M R, MOUSAVINEJAD T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na-MMT and cloisite 30B [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(3): 589-595.
- [6] WAITE J H, TANZER M L. Polyphenolic substance of mytilus edulis: novel adhesive containing L-Dopa and hydroxyproline [J]. Science, 1981, 212(4498): 1038-40.
- [7] YU M, JUNGYEON HWANG A, DEMING T J. Role of 1-3, 4-Dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(24): 5825-5826.
- [8] YANG L, SI L P, TEO J K H. A biomimetic approach to enhancing interfacial interactions: polydopamine-coated clay as reinforcement for epoxy resin [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(8): 3026-32.
- [9] FEI B, QIAN B, YANG Z, et al. Coating carbon nanotubes by spontaneous oxidative polymerization of dopamine [J]. Carbon, 2008, 46(13): 1795-1797.
- [10] 张玉霞, 王星光, 王文昭, 等. PLA/OMMT 体系的结晶行为 [J]. 塑料, 2013, 42(6): 1-4.
- [11] BROZE M E, VANDERHART D L. Structure and mechanical properties of poly(D, L-lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blends [J]. Biomaterials, 2003, 24(23): 4181-90.
- [12] 程海波, 陈学思, 肖海华, 等. 多臂聚乳酸对线型聚乳酸结晶的促进作用 [J]. 应用化学, 2010, 27(7): 754-758.
- [13] PLUTA M, GALESKI A, ALEXANDRE M, et al. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(6): 1497-1506.

## Preparation and Crystallization Behavior of PLA/OMMT Composites

ZHAO Liangliang<sup>a</sup>, SU Juanjuan<sup>a,b</sup>, HAN Jian<sup>a,b</sup>, ZHU Feichao<sup>a,b</sup>, OU Lu<sup>a</sup>

(a. College of Materials and Textiles; b. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, sodium montmorillonite (MMT) was organically modified with dopamine to obtain organically intercalated MMT (OMMT) by solution method. PLA/OMMT composites were prepared by melt blending, and the mass ratio of PLA/OMMT was fixed at 99 : 1. X-ray powder diffraction (XRD), fourier infrared (FTIR) and thermal gravimetric (TG) were employed to investigate the interior structure of OMMT. The experimental results indicated that DOPA had been successfully polymerized into PDOPA on MMT and the d-spacing had been increased. OMMT could act as a nucleating agent to accelerate the crystallization of PLA. This ascribed from the admirable interfacial adhesion between OMMT and PLA.

**Key words:** PLA; MMT; nucleating agents; crystallization

(责任编辑: 唐志荣)