



PBAT/LDH 纳米复合薄膜的制备及水蒸气阻隔性能研究

尚小磊, 张 聪, 赵寒飞, 刘 琳

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为改善聚己二酸一对苯二甲酸丁二酯(PBAT)薄膜的阻隔性能, 以层状双金属氢氧化物(LDH)为填料, 采用涂膜法制备了PBAT/SDS改性LDH纳米复合薄膜。通过焙烧复原法和离子交换法分别对LDH进行十二烷基硫酸钠(SDS)改性, 得到2种不同形貌与粒径的改性LDH(LDH-SDS_B与LDH-SDS_L), 将改性LDH与PBAT进行复合, 获得2种PBAT纳米复合薄膜(PBAT/LDH-SDS_B与PBAT/LDH-SDS_L), 分析改性LDH的结构与形貌以及PBAT纳米复合薄膜的力学性能、热稳定性和阻隔性能。结果表明: 经离子交换法制得的LDH-SDS_L形貌与粒径未发生明显变化, 与PBAT复合得到的PBAT/LDH-SDS_L纳米复合薄膜的力学性能和阻隔性能得到一定程度增强, 而采用焙烧复原法得到的LDH-SDS_B形貌发生变化, 呈蜂窝状结构, PBAT/LDH-SDS_B纳米复合薄膜的阻隔性能显著提高。

关键词: 聚己二酸一对苯二甲酸丁二醇酯; LDH; 可降解薄膜; 有机化改性; 阻隔性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0714-08

Preparation and water vapor barrier properties of PBAT/LDH nanocomposite films

SHANG Xiaolei, ZHANG Cong, ZHAO Hanfei, LIU Lin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to promote the barrier properties of poly(butylene adipate/terephthalate) (PBAT) film, PBAT/SDS modified LDH nanocomposite films were prepared using coating method with layered double hydroxide (LDH) as the filler. LDH was modified with sodium dodecyl sulfate (SDS) by calcination recovery and ion exchange, respectively, and two modified LDHs with different morphologies and particle sizes (LDH-SDS_B and LDH-SDS_L) were obtained. The modified LDHs were compounded with PBAT to obtain two kinds of PBAT nanocomposite films (PBAT/LDH-SDS_B and PBAT/LDH-SDS_L). The structure and morphology of the modified LDHs, as well as the mechanical properties, thermal stability and barrier properties of PBAT nanocomposite films were analyzed. The results showed that the morphology and particle size of LDH-SDS_L prepared by ion exchange method didn't change dramatically, and the mechanical properties and barrier properties of the PBAT/LDH-SDS_L nanocomposite films obtained by compounding with PBAT were promoted to a certain extent. However, the morphology of LDH-SDS_B obtained by the calcination recovery method changed to a honeycomb structure, and the barrier properties of the PBAT/LDH-SDS_B nanocomposite films were significantly improved.

Key words: poly (butylene adipate/terephthalate); LDH; degradable film; organic modification; barrier properties

0 引言

随着最严“禁塑令”的逐步实施,生物可降解塑料受到了越来越广泛的关注。聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是一种典型的生物可降解聚酯,由1,4-丁二醇(BDO)、己二酸(AA)、对苯二甲酸(PTA)通过直接酯化或酯交换法而成,具有良好的机械性能和优异的生物可降解性^[1],且成膜性能优异,广泛应用于塑料包装薄膜、农用地膜等膜材料中。然而,与传统塑料相比,PBAT存在生产成本高、阻隔性能较差等缺点,导致应用领域受限,需要通过对PBAT开展改性研究,改善其综合性能。目前对PBAT改性的方法主要有与其他聚合物复合^[2-4]和纳米填料复合^[5-7]。如Costa等^[8]将聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和PBAT通过熔融共混、热压成型制备了PBS/PBAT复合薄膜,发现随着PBS含量的增加,PBS/PBAT复合材料的水蒸气透过率和氧透过率逐渐降低,当PBS质量分数为25%时,薄膜表现出良好的生物降解性、阻隔性能和机械性能。Mondal等^[9]采用纳米填料蒙脱土MMT改性PBAT,经过有机改性后的CMMT与PBAT具有良好的相容性,均匀分散在PBAT基质中,有效提升PBAT的阻隔性能。上述这些研究都能改善PBAT的阻隔性能,但仍存在着一些问题,如高分子复合法成本较高、相容性较差,纳米填料复合法中关于粒子形貌结构对性能影响的研究较少。

层状双金属氢氧化物(LDH),俗称水滑石,是一种典型的阴离子型层状化合物,由带正电荷的层板和层间阴离子组装而成^[10-11]。相比于其他类型的

纳米填料,LDH具有良好的可调控性,可改善高分子材料的机械性能^[12]、热稳定性和阻燃能力等,同时其层状结构可起到屏障作用提高聚合物的阻隔性能^[13-14]。但由于LDH层板和层间存在大量的羟基和结晶水,导致其与高分子材料的相容性较差,需要通过有机阴离子插层进行有机化改性^[15],进而改善相容性。

本文选用LDH作为纳米填料,通过离子交换法和焙烧复原法进行有机改性,制备不同形貌与粒径的改性LDH,随后采用溶液混合和涂膜工艺将其与PBAT复合制备纳米复合薄膜,分析研究了LDH的形貌结构与含量对PBAT纳米复合薄膜的微观形貌、力学性能和水蒸气阻隔性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

试剂:六水氯化镁(AR,98%)、六水氯化铝(AR,99%)、尿素(AR,99%)、十二烷基硫酸钠(AR,92.5%~100.5%)、二氯甲烷(AR,99%)和九水硝酸铝(AR,99%)购自于上海麦克林生物化学有限公司;六水硝酸镁(AR,98%)、硝酸钠(AR,98%)购自于华东医药股份有限公司;聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯购自于宁波长鸿高分子科技股份有限公司。

1.2 实验方法

PBAT/LDH-SDS纳米复合薄膜的制备分为两步,首先分别采用焙烧复原法和离子交换法对LDH进行改性,随后通过溶液混合和涂膜法得到复合薄膜。具体制备流程如图1所示。

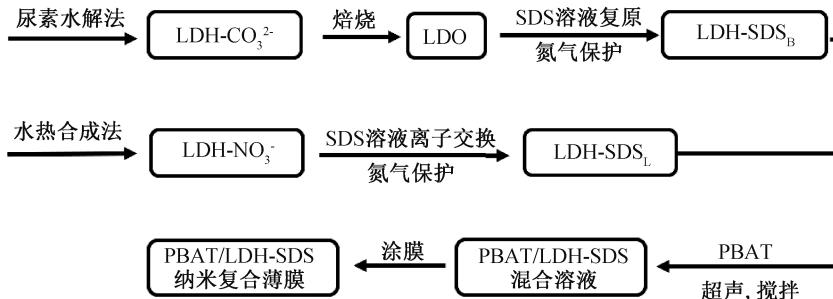


图1 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的制备流程

1.2.1 SDS改性水滑石的制备

采用尿素水解法制备LDH-CO₃²⁻,取六水氯化镁(1.62 g)、六水氯化铝(0.96 g)和尿素(1 g)溶于60 mL的去离子水中,超声混合均匀,转移到水热反应釜中,烘箱160 ℃下反应6 h,离心洗涤干燥。采用焙烧复原法,将LDH粉末于马弗炉500 ℃煅

烧5 h得到LDO,LDO(1 g)与SDS(1 g)溶于60 mL去离子水中,氮气保护下60 ℃反应6 h,离心洗涤干燥,得到LDH-SDS_B。

采用水热合成法制备LDH-NO₃⁻,取六水硝酸镁(5.12 g)、九水硝酸铝(3.75 g)和硝酸钠(10 g)溶于去离子水中,超声混合均匀,向溶液中逐滴滴加氨

水溶液同时进行搅拌,同时调节溶液 pH 为 8.5 左右,转移到水热反应釜中,120 ℃下反应 12 h,反应结束后,离心洗涤干燥。采用离子交换法,将 LDH-NO₃⁻(1 g)与 SDS(1 g)溶于 60 mL 去离子水中,在氮气保护下常温反应 24 h,离心洗涤干燥,得到 LDH-SDS_L。

1.2.2 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的制备

取 1.5 g PBAT 和改性 LDH 溶解在二氯甲烷中得到混合溶液,改性 LDH 含量分别为 PBAT 质量分数的 0.5%、1.0%、2.0%、4.0% 和 6.0%。超声处理 30 min,磁力搅拌 5 h,最后将混合溶液转移至玻璃板表面涂膜,室温下挥发 24 h 后剥离薄膜,即得到 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构

采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热高公司)表征 LDH 的化学结构,采用 KBr 压片法,在 4000~400 cm⁻¹范围内检测。

1.3.2 晶体结构

采用 D8 discover X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)测定 LDH 晶体结构,检测电压 40 mV,检测电流 40 mA,测试扫描速度 5(°)/min,扫描范围 3°~70°。

1.3.3 微观形貌

采用 UItra55 扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT 公司)对 LDH 粉末和 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的微观形貌进行表征。

1.3.4 水接触角

采用 JC2000D1 型接触角测定仪(上海中晨)测定 LDH 粉末压片后的水接触角。

1.3.5 热稳定性能

采用 TG209F1 型热重分析仪(德国 NETZSCH 公司)在氮气气氛下分析 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的热稳定性,温度范围为 30~800 ℃,升温速度为 20 ℃/min。

1.3.6 DSC 表征

采用 Q2000 差示扫描量热仪(美国 TA 公司)对薄膜进行表征,氮气气氛,以 10 ℃/min 升温至 200 ℃,保温 5 min;随后以 10 ℃/min 速率降温至 -50 ℃,保温 5 min;接着以 10 ℃/min 升温至 200 ℃。

1.3.7 力学性能

采用 5943 型万能材料试验机(美国 Instron 公司)测定 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的力学性

能,测试所用样品条为哑铃型,拉伸速度为 100 nm/min。

1.3.8 水蒸气阻隔性能

参照《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯试法》(GB/T 1037—1988)标准测定 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的水蒸气透过率。样品裁剪成圆形样品膜(直径 7 cm)置于透湿杯中,将透湿杯放置到 YG501 D 型透湿试验箱中(温州方圆仪器有限公司),保持温度为 38 ℃,相对湿度为 90%,24 h 后得到试验结果。

水蒸气透过率 WVT 通过式(1)计算:

$$WVT = \frac{24 \cdot \Delta m}{A \cdot t} \quad (1)$$

其中: Δm 为 t 时间内的质量增量,g; t 为质量增量稳定后的两次时间间隔,h; A 为试样透水蒸气的面积,m²。

2 结果与讨论

2.1 水滑石的化学结构分析

图 2 是不同类型 LDH 的红外光谱图。图 2 可见,在 1360 cm⁻¹处出现了对应 CO₃²⁻ 的伸缩振动特征峰,在 1384 cm⁻¹处出现的较为尖锐的特征峰对应 NO₃⁻ 的伸缩振动,400~800 cm⁻¹ 对应 M—O 和 O—M—O 的晶格振动,而在 3500 cm⁻¹附近的宽谱带则对应 LDH 层板上的 O—H 及层间水分子的伸缩振动;经过焙烧复原和离子交换改性后,在 1360、1384 cm⁻¹ 的特征峰均已基本消失,说明 CO₃²⁻ 和 NO₃⁻ 已被取代,同时在 2851、2920 cm⁻¹ 和 2957 cm⁻¹ 处出现了对应甲基和亚甲基的伸缩振动峰^[16],在 1230、1065 cm⁻¹ 处则出现了对应硫氧基的特征峰^[17],说明 SDS 已成功进入 LDH 层间完成插层,通过焙烧复原法和离子交换法成功实现了 SDS 改性 LDH。

2.2 水滑石的晶体结构分析

图 3 显示了不同类型 LDH 的 XRD 谱图。从图 3 可见,4 种样品均表现出了 LDH 所具有的特征衍射峰,即在低角度范围内出现了三个较强衍射峰,分别对应于(003)、(006)、(009)。比较 LDH-CO₃²⁻ 和 LDH-SDS_B 可发现,经焙烧复原改性后其(003)衍射峰从未改性的 $2\theta = 11.64^\circ$ 迁移至 $2\theta = 3.1^\circ$ 附近,层间距由 0.70 nm 增加至 2.77 nm;比较 LDH-NO₃⁻ 和 LDH-SDS_L,可发现经离子交换改性后其(003)衍射峰同样从未改性的 $2\theta = 10.00^\circ$ 迁移至 $2\theta = 3.24^\circ$,层间距则由 0.88 nm 增加至

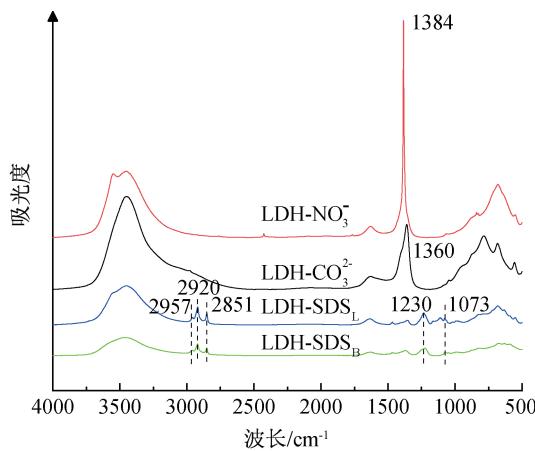


图 2 不同类型 LDH 的红外光谱图

2.76 nm, 同时(006)和(009)衍射峰也发生了迁移。以上结果表明, SDS 取代了 CO_3^{2-} 和 NO_3^- , 进入了 LDH 层间, 扩大了层间距, 实现了对 LDH 的有机化改性^[18]。

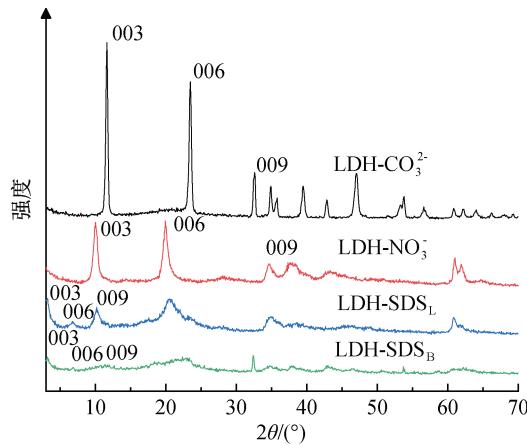


图 3 不同类型 LDH 的 XRD 谱图

2.3 微观形貌分析

利用扫描电镜观察不同类型 LDH 及 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的微观形貌, 结果如图 4 所示。从图 4(a)–(b) 中可以看出, LDH- CO_3^{2-} 呈现出六边形的层板结构, 粒径约为 1.5 μm , 是典型的 LDH 形貌结构, 而经过焙烧重建后得到的 LDH- SDS_B 则发生了形貌变化, 呈多级结构, 在层板上观察到大量垂直排列的纳米层板排布, 呈三维蜂窝状, 垂直排列的层板尺寸在 300 nm 左右。从图 4(c)–(d) 中发现, LDH- NO_3^- 经过离子交换法制备的 LDH- SDS_L , 基本保留了较为完整的形貌与粒径, 未发生明显变化, LDH- SDS_L 纳米片的直径约为 100 nm, 较小的粒径有利于与 PBAT 基质更好地分散混合。图 4(e)–(h) 中未观察到明显团聚和相分离现象, 表明 LDH- SDS_B 和 LDH- SDS_L 均匀分散在 PBAT 基质中。

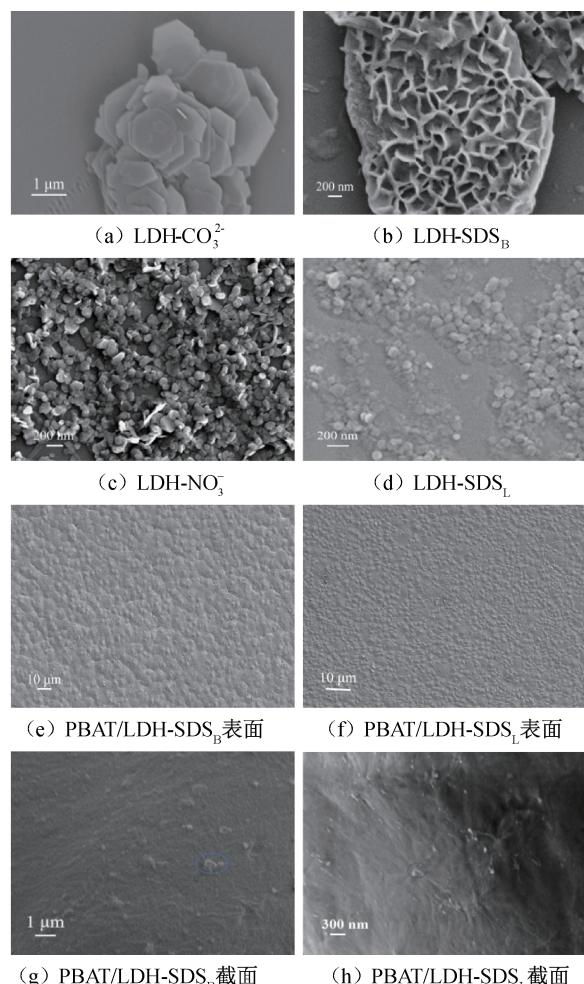


图 4 不同类型 LDH 和 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的微观形貌

图 5 为 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的 mapping 图谱, 可发现 LDH 的 Mg、Al 金属元素在薄膜中均匀分布, 进一步证实改性后的 LDH 与 PBAT 具有良好的相容性, 均匀分散在 PBAT 基质中。

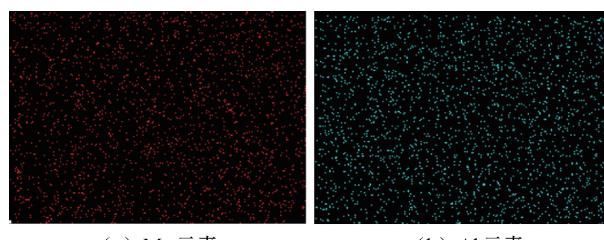


图 5 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的 mapping 谱图

2.4 水接触角分析

为了探究改性前后 LDH 亲水性的变化, 测定了未改性及改性后 LDH 的水接触角大小变化, 结果如图 6 所示。从 6(a) 可见, LDH- CO_3^{2-} 和 LDH- NO_3^- 的水接触角大小基本一致, 约为 66.5°, 说明未改性的 LDH 具有较强的亲水性, 这与其结构含有

的大量羟基和结构水有关。从图 6(b)中可发现水接触角增至 81.5° ,表明经过 SDS 改性后,LDH 的疏水性得到较大改善,改善了与聚合物的相容性,可使其均匀分散在聚合物基质中。

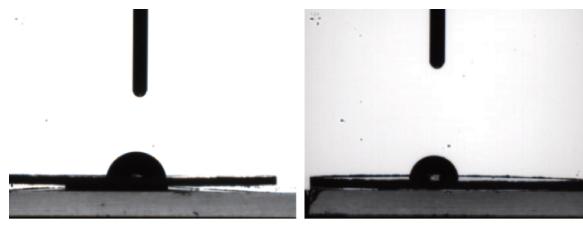


图 6 不同类型 LDH 的水接触角

2.5 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的力学性能分析

图 7 为 LDH 种类和含量对 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的力学性能的影响。由图 7 可知,PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合薄膜和 PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜呈现出不同的力学性能。PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合薄膜的拉伸强度随着

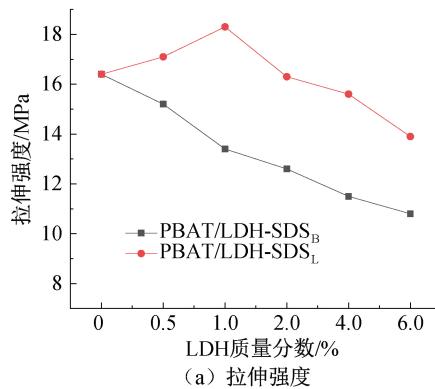


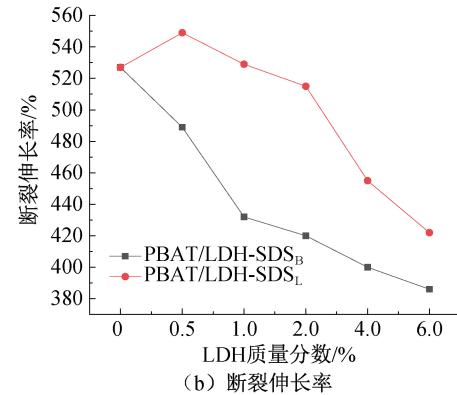
图 7 LDH 种类和含量对 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的力学性能影响

2.6 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的热性能分析

2.6.1 TG 分析

图 8 为 LDH 种类和含量对 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的热稳定性能的影响。从图 8 可见,随着 LDH 含量的增加,PBAT/LDH-SDS_B 和 PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜的初始热降解温度逐渐降低,这可能是因为 LDH-SDS_B 和 LDH-SDS_L 的存在促进了 PBAT 基体的提前降解;PBAT/LDH-SDS_B 和 PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜的残炭量也随着 LDH 含量的增加而逐渐增加,这主要是 LDH 裂解产物的残留造成。同时薄膜的最大热失重速率也随着 LDH 含量的增加逐渐降低,热解过程变得缓慢,说明 LDH-SDS_B 和 LDH-SDS_L 的存在可以阻热并减缓热降解。对比 PBAT/LDH-SDS_B 和 PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合

LDH-SDS_B 含量的升高而逐渐降低,当 LDH-SDS_B 的质量分数为 0.5% 时,拉伸强度下降了 7.3%;断裂伸长率具有相同的变化趋势,这可能是因为 LDH-SDS_B 具有较大的粒径和蜂窝状结构,易与 PBAT 基质形成缺陷点,在外力作用下这些缺陷点会诱发应力集中从而致使断裂提前发生,导致复合薄膜力学性能大幅下降。PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率随着 LDH-SDS_L 的加入而提高,最佳质量分数为 1.0%,此时拉伸强度提升约为 11.6%,断裂伸长率略有提升,这是因为 LDH-SDS_L 具有较小的粒径,在 PBAT 基质中具有良好的分散性和剥离效应,起到了良好的增强效应;当含量继续增加,则与 PBAT/LDH-SDS_B 薄膜类似,强度逐渐降低,这可能是因为较高添加量下,LDH-SDS_L 在 PBAT 基质中发生了团聚,导致界面强度降低和缺陷点增加,在外力作用下会诱发应力集中,所以力学性能会降低。



薄膜的热失重曲线,在 LDH 含量相等的情况下,PBAT/LDH-SDS_L 的残炭量更高,最大热失重速率更低,这是因为相比于 LDH-SDS_B,LDH-SDS_L 的粒径更小,在 PBAT 基质中分散得更为均匀所致。

2.6.2 DSC 分析

图 9 为 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的 DSC 曲线。从图 9 可见,随着 LDH 含量的增加,PBAT/LDH-SDS_B 和 PBAT/LDH-SDS_L 结晶温度出现升高,这是因为 LDH 起到了异相成核,促进晶体生长的作用;熔融温度则未出现明显变化。同时,PBAT/LDH-SDS 结晶度略有下降,可能是因为改性 LDH 与 PBAT 形成了插层结构的纳米复合材料,限制了 PBAT 分子链的运动^[15],对结晶造成不利影响。

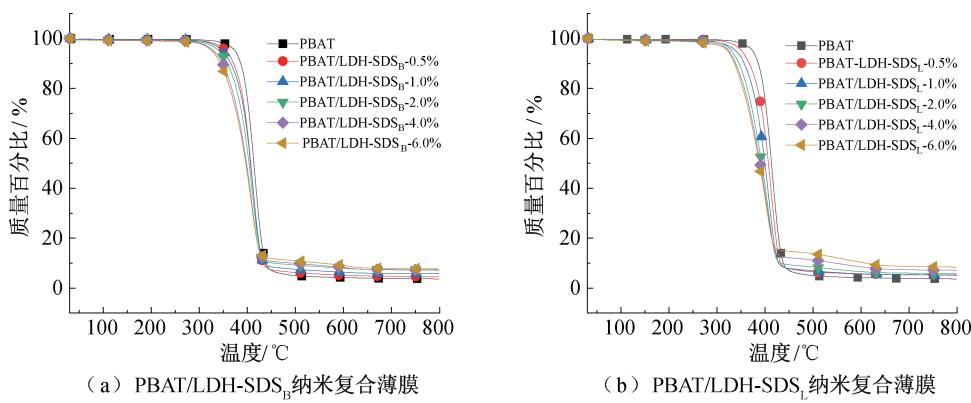


图 8 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的 TG 曲线

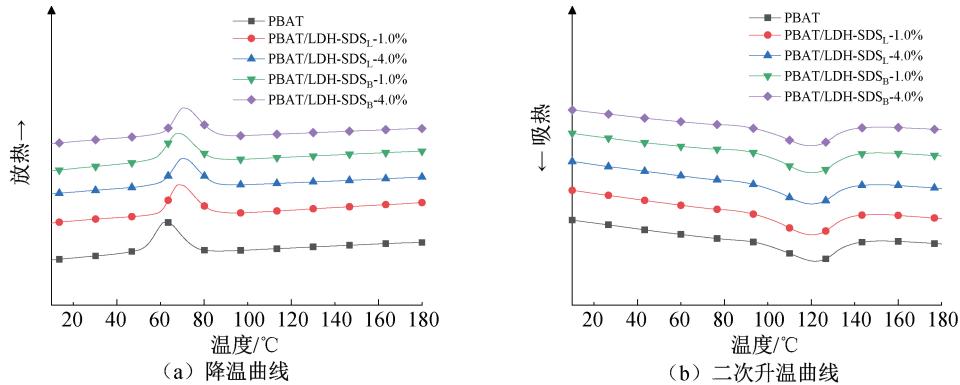


图 9 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的 DSC 曲线

2.7 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的水蒸气阻隔性能分析

图 10 显示了 LDH 种类和含量对 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的水蒸气透过率的影响。由图 10 可知,对于 PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合薄膜,当 LDH-SDS_B 质量分数仅为 0.5% 时,水蒸气透过率下降 18.6%,下降明显;当质量分数为 1.0% 时阻隔性能达到最高,水蒸气透过率最大降低 23.8%,相较于其他类型的 LDH,其对阻隔性能的影响更为明显^[15]。当 LDH-SDS_L 质量分数为 1.0% 时,PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜水蒸气透过率最大降低 13.6%,阻隔性能同样得到改善。

由于 PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合薄膜结晶性能未发生明显变化,此时阻隔性能增加可能是因为 LDH 在 PBAT 基质中具有良好的分散性,其具有不可渗透的层状结构,形成屏障,水分子在穿过薄膜时必须绕过这些屏障,增加了水分子的转移路径,从而降低了水蒸气透过率,机理如图 11 所示。当含量继续增加时,LDH 发生了团聚,弱化了屏障作用,导致阻隔性能下降。相比于 LDH-SDS_L,LDH-SDS_B 的长径比更大且呈多级结构,导致传输路径更长^[19],所以对阻隔性能的提升效果更为显著。

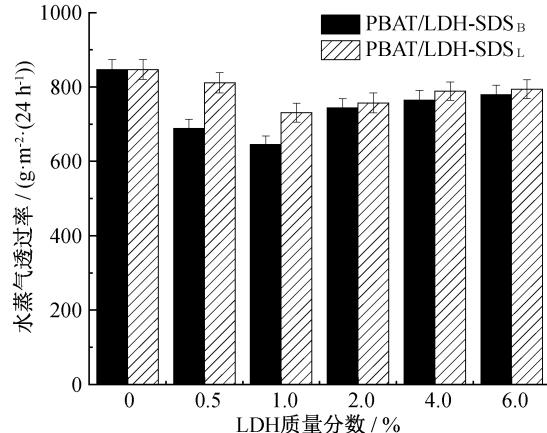


图 10 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的水蒸气透过率随 LDH 种类和含量的变化

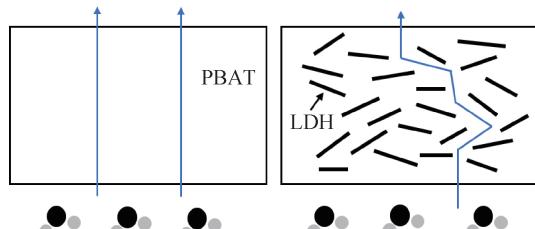


图 11 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜的阻隔机理示意图

3 结 论

为改善 PBAT 薄膜的阻隔性能,本文采用

LDH 为纳米填料,经焙烧复原法和离子交换法对 LDH 进行 SDS 改性,并与 PBAT 复合制备成 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜。研究了 LDH 种类和含量 PBAT/LDH-SDS 纳米复合薄膜力学性能、热性能和阻隔性能的影响,得到主要结论如下:

a)以 LDH-CO₃²⁻ 经焙烧复原法制备的 LDH-SDS_B 发生形貌变化呈三维蜂窝状结构,而 LDH-NO₃⁻ 经离子交换法制备得到的 LDH-SDS_L,形貌和粒径未发生明显变化。

b)PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合薄膜中 LDH-SDS_B 分散良好和热稳定性能得到提高,但力学性能损伤较大,拉伸强度和断裂伸长率出现下降;阻隔性能显著提高;在较低的 LDH 含量下水蒸气透过率下降明显。

c)PBAT/LDH-SDS_L 纳米复合薄膜中 LDH-SDS_L 分散良好、热稳定性能得到提高和力学性能得到一定程度增强;阻隔性能增加,但在含量下阻隔性能弱于 PBAT/LDH-SDS_B 纳米复合材料。

参考文献:

- [1] Jiao J, Zeng X B, Huang X B, et al. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1): 19-26.
- [2] Li X, Ai X, Pan H W, et al. The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29 (6): 1706-1717.
- [3] Zhao H W, Liu H, Liu Y Q, et al. Blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and stereo complex polylactide with improved rheological and mechanical properties [J]. RSC Advances, 2020, 10 (18): 10482-10490.
- [4] 冯申,温亮,孙朝阳,等. PGA/PBAT 复合材料的性能及应用研究[J].中国塑料,2020,34(11): 36-40.
- [5] Pinheiro I F, Ferreira F V, Souza D H S, et al. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals[J]. European Polymer Journal, 2017, 97: 356-365.
- [6] Zhang S D, Lin Z S, Li J, et al. Elevated ductility, optical, and air barrier properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) bio-based films via novel thermoplastic starch feature [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(4): 852-862.
- [7] Liu W Y, Liu S G, Wang Z J, et al. Preparation and characterization of compatibilized composites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastic starch by two-stage extrusion [J]. European Polymer Journal, 2020, 122: 109369.
- [8] Costa A , Crocitti A , Carvalho L , et al. Properties of biodegradable films based on poly(butylene succinate) (PBS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends[J]. Polymers, 2020, 12(10): 2317.
- [9] Mondal D, Bhowmick B, Mollick M M R, et al. Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7): 2113-2124.
- [10] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [11] Reichle W T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)[J]. Solid State Ionics, 1986, 22(1): 135-141.
- [12] Muksing N, Magaraphan R, Coiai S, et al. Effect of surfactant alkyl chain length on the dispersion, and thermal and dynamic mechanical properties of LDPE/organo-LDH composites[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(5): 428-448.
- [13] Demirkaya Z D, Sengul B, Eroglu M S, et al. Comprehensive characterization of polylactide-layered double hydroxides nanocomposites as packaging materials[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22 (7): 1-13.
- [14] Li G F, Luo W H, Xiao M, et al. Biodegradable poly (propylene carbonate)/layered double hydroxide composite films with enhanced gas barrier and mechanical properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(1): 13-22.
- [15] Xie J Z, Zhang K, Wu J F, et al. Bio-nanocomposite films reinforced with organo-modified layered double hydroxides: Preparation, morphology and properties [J]. Applied Clay Science, 2016, 126: 72-80.
- [16] Du L C, Qu B J, Meng Y Z, et al. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(7/8): 913-918.
- [17] Verheyen C C P M, de Wijn J R, van Blitterswijk C A, et al. Evaluation of hydroxyapatite/poly (l-lactide) composites: Mechanical behavior [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1992, 26(10): 1277-

1296.

- [18] Zhang F R, Du N, Song S E, et al. Mechano-hydrothermal synthesis of SDS intercalated LDH nanohybrids and their removal efficiency for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution[J].

Materials Chemistry and Physics, 2015, 152: 95-103.

- [19] Pan T, Xu S M, Dou Y B, et al. Remarkable oxygen barrier films based on a layered double hydroxide/chitosan hierarchical structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(23):12350-12356.

(责任编辑:张会巍)