

PLA/I.34TCN 纳米复合材料的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.005

崔玲娜 刘跃军

湖南工业大学
先进包装材料与技术
湖南省重点实验室
湖南 株洲 412007

摘要: 将改性纳米黏土 I.34TCN 与聚乳酸 (PLA) 经过二次熔融混合制备了 PLA/I.34TCN 纳米复合材料。TEM 表征结果显示, 较高的黏土剥离程度提高了黏土在 PLA 中的分散性, 使两相之间的界面作用力增强, 同时可以使两相之间具有较大的界面增塑区; DSC 表征结果显示, 剥离型纳米黏土对纳米复合材料起到了结晶成核剂的作用, 提高了纳米复合材料的结晶度。上述两方面的原因综合改善了纳米复合材料的力学性能, 当黏土质量分数为 2% 时, PLA/I.34TCN 纳米复合材料中黏土的剥离程度最高, 使得该纳米复合材料的断裂伸长率显著提高, 最多可提高 101.00%, 是纯 PLA 的 18 倍。TG 表征结果发现, 纳米复合材料的热稳定性随 I.34TCN 含量的增加而逐渐增加。

关键词: 聚乳酸 (PLA); 蒙脱土; 断裂伸长率; 热性能

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2017)03-0036-07

0 引言

聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是一种性能优良且具有生物相容性和生物可降解性的聚合物^[1], 也是目前唯一一种以可再生资源为原料合成的生物降解材料。由于 PLA 具有良好的生物相容性、热塑性和无毒^[2-4], 在食品包装薄膜及软包装薄膜方面得到了较好的应用。但是 PLA 取代传统塑料在包装薄膜方面的应用仍然存在很多挑战, 主要包括纯 PLA 树脂的合成成本高、耐热性能差^[5]、冲击强度低^[6]、韧性差^[7]等不足, 限制了 PLA 包装薄膜的推广使用。

自 S. Bandyopadhyay 等^[8]成功制备出 PLA/层状硅酸盐纳米复合材料以来, 国内外很多学者开展了针对 PLA/有机蒙脱土 (organized montmorillonite, OMMT) 纳米复合材料的制备、表征及性能等方面

的研究。OMMT 是由两层 Si—O 四面体中间夹一层 Al—O 八面体组成的层状硅酸盐晶体, 片层厚度约为 1 nm, 宽为 250~500 nm, 层间距为 2.07 nm^[9], 层间存在可交换的阳离子 Na⁺、K⁺ 等^[10]。根据 OMMT 片层与聚合物基体之间相互作用强度的不同, 可将聚合物/OMMT 纳米复合材料分为插层型、絮凝型和剥离型 3 类, 如图 1 所示^[11]。



a) 插层型 b) 絮凝型 c) 剥离型

图 1 聚合物/OMMT 的 3 种混合构型

Fig. 1 Three hybrid constructs of polymer/OMMT

相关研究表明: 添加极少量的 OMMT 就能显著

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108)

作者简介: 崔玲娜 (1991-), 女, 山东滨州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为可生物降解包装材料,

E-mail: lncui1102@126.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装新材料与技术方面的教学与研究,

E-mail: yjliu_2005@126.com

提高 PLA 的力学性能,而在上述 3 类结构中,通常认为剥离型的聚合物/OMMT 纳米复合材料具有较佳的综合性能。比如 E. Nieddu 等^[12]通过力学实验发现,与纯 PLA 相比,插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料的拉伸模量提高约 30%,断裂伸长率提高约 27%; S. S. Ray 等^[13]发现,絮凝型 PLA/OMMT 纳米复合材料的弯曲弹性模量提高了 16.9%,断裂伸长率提高了约 68%; G. X. Chen 等^[14]研究发现,在高于 PLA 玻璃化转变温度的情况下,具有完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别比纯 PLA 提高了 20% 和 100%。可见,剥离型纳米复合材料的断裂伸长率最高提高了 100%,但仍然不能满足包装薄膜对 PLA 韧性的要求。

本研究在相关实验研究基础上^[15],选择使用不同改性剂改性后的蒙脱土 I.34TCN,与 PLA 经二次熔融混合,制备不同黏土含量的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料。通过傅里叶红外光谱仪 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC)、热失重仪 (thermo-gravimetric, TG)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对所制备纳米复合材料进行表征及力学性能测试,结果显示:当黏土含量较低时,该黏土与 PLA 基体之间存在较强的作用力,使其在 PLA 基体中的分散性良好,可以呈剥离状分散状态;经二次熔融混合所制备的复合材料为剥离型纳米复合材料,该复合材料的热性能及力学性能可以得到显著改善。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

1) 原料

I.34TCN: 美国 Nanocore 公司生产;

PLA: 美国 Nature Works 公司生产。

以上原料实验前需 80 °C 真空干燥 24 h。

2) 仪器

双螺杆挤出机: 德国 Brabender Dse25 型, 成都胜拓仪器有限公司提供;

真空干燥箱: 4041 型, 上海锦凯科学仪器有限公司生产;

FTIR: Nicolet 380 型, 美国 Nicolet 仪器公司生产;

TG: Q50 型, 美国 TA 仪器有限公司生产;

DSC: Q20 型, 美国 TA 仪器有限公司生产;

SEM: Phenom G2 pro 型, 荷兰 Phenom-World BV 公司生产;

TEM: Tecnai G2 F20 S-TWIN 型, 荷兰 Tecnai 公司生产。

1.2 纳米复合材料的制备

I.34TCN 是一种表面改性蒙脱土,它使用的有机改性剂为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+$ 。改性后的蒙脱土 I.34TCN 具有独特的层状纳米结构及形态特性:层间具有可设计的反应型基团,较大的比表面积和高达 200 以上的纵横比。这些特征使其在聚合物基体熔融共混过程中,两种物质界面相互作用力较强,大大降低熔体的流动性,因而该蒙脱土在聚合物基体中能够呈剥离状分散,且多被应用于挤出复合过程中。

称取一定质量的 I.34TCN 与 PLA,并在 180 °C 双螺杆挤出机中制备 I.34TCN 质量分数为 10% 的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料,然后将 10% 复合材料与纯 PLA 熔融混合,制备 I.34TCN 质量分数分别为 0, 1%, 2%, 3%, 4% 的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料,分别记为 I-0、I-1、I-2、I-3、I-4。

1.3 纳米复合材料的表征

用 FTIR 测定复合材料结构:采用 KBr 压片法,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

用 DSC 分析复合材料的热性能和结晶性能:在氮气氛围下,以 10 °C/min 的速率从室温升至 180 °C,恒温 3 min 消除热历史,然后以 10 °C/min 降至室温,再以同样的升温速率升温至 180 °C。

用 TG 分析复合材料的热稳定性:氮气氛围,从室温升至 600 °C,升温速率为 10 °C/min。

用 SEM 观察纳米复合材料拉伸断面形貌:将纳米复合材料拉伸断面切片,放大 5 000 倍进行观察。

用 TEM 观察纳米粒子在 PLA 基体的分散性:将 PLA/I.34TCN 纳米复合材料切片,片厚在 90 nm 左右进行扫描观察。

用万能拉力试验机对复合材料力学性能进行测试:测试标准为 ASTM-D638,试样厚度为 1 mm,拉伸速率为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料 FTIR 分析

图 2 所示为纯 PLA 与黏土质量分数为 2% 的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料的红外光谱图。

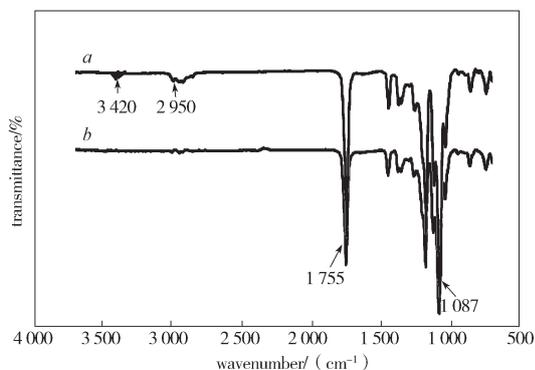


图2 PLA与PLA/I.34TCN纳米复合材料的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectrums of PLA and PLA/I.34TCN nanocomposites

图2中曲线a在3420 cm⁻¹处为O—H键的伸缩振动吸收峰, 2950 cm⁻¹处存在乳酸分子中—CH₃和—CH₂—基团的C—H键伸缩振动吸收峰。曲线b中1755 cm⁻¹处为C=O键的强伸缩振动吸收峰,

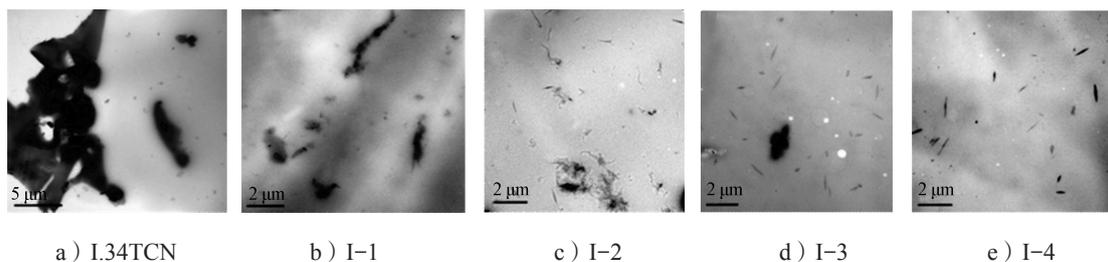


图3 PLA及PLA/I.34TCN纳米复合材料的TEM图
Fig. 3 TEM pictures of PLA and PLA/I.34TCN nanocomposites

从图3a可知, 纳米黏土长度范围为150~400 nm, 且片层厚度约为2 nm。从图3c中可以清晰地看到黑灰相间的平行条纹, PLA分子链大量插入层状黏土的层间, 导致层状黏土各层之间的结合力被破坏, 黏土以单个片层的形式均匀分散在PLA基体中; 经计算可知, 此时纳米黏土长度范围为25~100 nm, 片层间厚度为2~10 nm。从片层厚度分析, 纳米复合材料I-2中黏土的片层厚度相当于1~5个I.34TCN黏土厚度, 由此可以推断, 纳米复合材料I-2中大多数黏土呈剥离状分散。

从图3d-e中可以看出, 当纳米黏土含量较高时, 黏土在PLA基体中发生部分团聚, 导致纳米黏土在PLA基体中分散不均匀。经计算可知纳米复合材料I-3中黏土长度为100~300 nm, 片层间厚度为20~50 nm; 纳米复合材料I-4中黏土长度为200~350 nm, 片层间厚度为40~55 nm。基于TEM照片及计算结果, 可以推断在纳米复合材料I-3和I-4中, 黏土既有插层型

1 186, 1 132, 1 087 cm⁻¹为C—O键的强伸缩振动吸收峰, 这几处吸收峰的出现证明了纳米复合材料中酯基的存在。1 458 cm⁻¹处为—CH₃不对称变形引起的伸缩特征峰, 1 364, 1 386 cm⁻¹处为C—H键的变形峰, 是由—CH₃的振动引起的, 870 cm⁻¹处为C—C键伸缩振动吸收峰, 在3 502 cm⁻¹处存在较弱的—OH的伸缩振动吸收峰。1 050 cm⁻¹处为纳米黏土Si—O—Si骨架伸缩振动吸收峰, 918 cm⁻¹处为Al—OH引起的振动吸收峰, 833 cm⁻¹处为Mg—Al—OH引起的振动吸收峰。由以上分析结果可知, 经熔融混合挤出后的复合材料既存在PLA分子链结构又具有纳米黏土的骨架结构, 他们之间存在较强的分子间作用力。

2.2 纳米复合材料 TEM 分析

采用TEM分析纳米黏土在PLA基体中的分散情况, 如图3所示。图中黑色短线代表黏土的片层结构, 灰色区域表示PLA基体。

结构, 同时存在剥离型结构。从图中还可以发现, 纳米黏土的尺寸随复合材料中黏土含量的增加逐渐增大。

2.3 纳米复合材料的 DSC 分析

图4是不同黏土含量的PLA/I.34TCN纳米复合材料的DSC二次升温曲线。

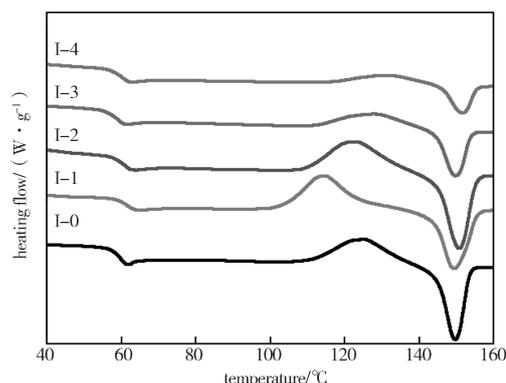


图4 PLA/I.34TCN复合材料DSC二次升温曲线
Fig. 4 DSC secondary heating curves of PLA and PLA/I.34TCN nanocomposites

表 1 为纳米复合材料二次升温过程中性能参数数据统计, 其中 T_g 为玻璃化温度, T_{cc} 为冷结晶温度, T_m 为熔点, ΔH_c 为冷结晶焓, ΔH_m 为熔融焓, X_c 为结晶度, 由下式计算得出:

$$X_c = [(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0] \div w \times 100\%$$

式中: ΔH_m^0 为 PLA 完全结晶时的熔融焓, 其值为 90 J/g; w 为 PLA 的质量分数。

表 1 PLA/I.34TCN 复合材料 DSC 特征参数

Table 1 Characteristic data determined from DSC of PLA and PLA/I.34TCN nanocomposites

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
I-0	60.4	121.5	16.4	149.5	20.2	4.1
I-1	61.8	114.8	16.6	151.1	18.7	2.1
I-2	61.7	123.3	15.9	152.6	25.5	8.5
I-3	61.2	129.9	6.9	152.9	10.7	4.2
I-4	61.0	131.9	3.5	153.6	6.8	3.6

由表 1 数据可知, PLA/I.34TCN 复合材料的 T_g 较纯 PLA 有所提高, 并且其 T_m 随纳米黏土含量的增加逐渐增加。出现这种现象的原因是黏土含量较高时会阻碍 PLA 分子链的运动, 因而使体系内熔融焓减小, 纳米复合材料的 T_g 和 T_m 升高。

表 1 可以看出, 纳米复合材料 I-2 的结晶度最高, 继续添加纳米黏土反而不利于 PLA 的结晶。这表明较高剥离程度的黏土可以诱导 PLA 异相成核, 增强 PLA 的结晶能力, 但黏土含量较高时易在 PLA 基体中出现团聚现象, 阻碍分子链的运动, 影响其有序排列, 从而降低材料的结晶度。PLA 为慢结晶聚合物, 降温过程中分子链运动较慢, 部分分子链无法紧密排列, 在升温过程中会进行重新排列^[16], 出现冷结晶峰。由表 1 还可以看出, 随着黏土量的增加复合材料的冷结晶温度逐渐升高, 冷结晶焓逐渐减小, 并且冷结晶焓较小的复合材料所对应的熔融焓值也较小 (I-2 除外), 这说明黏土含量较高时, 层状结构对 PLA 分子链运动的阻碍作用大于成核作用^[17]。而纳米复合材料 I-2 为剥离型, 结晶度较高, 对应的熔融焓值较高, 故其冷结晶焓值与熔融焓值不能完全对应。

2.4 纳米复合材料的 TG 分析

表 2 为纳米复合材料的热失重参数。从表 2 可以看出, 纳米复合材料的残炭率从 0.3% 增加到 3.9%, 这与复合材料中纳米黏土的质量分数十分接近。以材料失重 5% 时对应的温度为起始热分解温度, 失重速率最快时对应的温度为最大热分解温度。

表 2 PLA/I.34TCN 复合材料 TG 参数

Table 2 TG characteristic data of PLA/I.34TCN nanocomposites

样品	起始热分解温度 / $^\circ\text{C}$	最大热分解温度 / $^\circ\text{C}$	残炭率 /%
I-0	329.7	358.8	0.3
I-1	331.8	360.3	0.8
I-2	333.4	359.7	1.8
I-3	332.1	360.5	2.7
I-4	327.4	360.5	3.9

图 5 为不同黏土含量的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料的热失重曲线。

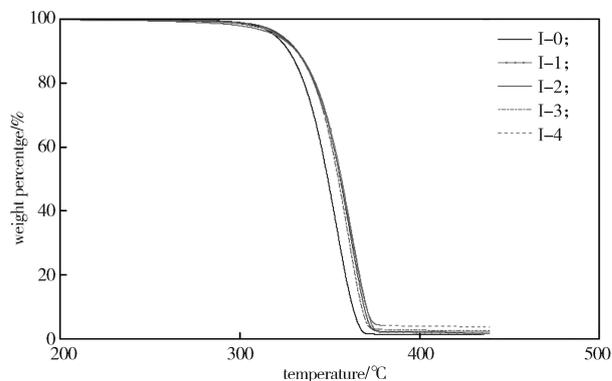


图 5 PLA/I.34TCN 复合材料 TG 失重曲线

Fig. 5 Weight-loss curves of PLA and PLA/I.34TCN nanocomposites

从图 5 可以看出, 纳米复合材料的最大热分解温度较 PLA 有所提高, 这表明在 PLA 基体中添加纳米黏土可以改善 PLA 的热稳定性能。添加纳米黏土能有效提高 PLA 纳米复合材料的的热稳定性能, 但纳米黏土含量较高时却降低了纳米复合材料的初始分解温度。这主要是由于加入过量的纳米黏土会产生相分离, PLA 与纳米黏土混合不均匀, 纳米黏土出现团聚现象, 从而导致复合材料初始分解温度降低。添加纳米黏土的质量分数低于 4% 时, 纳米复合材料最大分解温度随纳米黏土含量的增加而升高 (I-2 除外), 这主要是因为纳米黏土具有优良的阻隔性能, 在热分解过程中可以作为绝热体, 阻隔挥发性分解产物的扩散, 使 PLA 分解所产生的小分子物质难以挥发和转移, 提高复合材料的的热稳定性能; 同时纳米黏土片层结构在复合材料中起到了交联点的作用, 与 PLA 基体之间存在较强的界面相互作用, 束缚了分子链运动, 从而使复合材料的的热稳定性能提高^[18]。纳米复合材料 I-2 较其他黏土含量复合材料的最大热分解温度低, 这主要是因为纳米复合材料 I-2 中黏土呈剥离状分散, 层状黏土由双层结构变为单层结构,

其热阻隔性能有所下降。

2.5 纳米复合材料力学性能测试

表3为PLA/I.34TCN复合材料的力学性能检测数据,其中, E 为初始模量, σ_y 为屈服应力、 σ_b 为抗张强度、 ϵ_b 为断裂伸长率。

表3 PLA/I.34TCN 纳米复合材料力学性能检测数据
Table 3 Tensile mechanical properties of the PLA/I.34TCN nanocomposites

样品	E/GPa	σ_y/MPa	σ_b/MPa	$\epsilon_b/\%$
I-0	2.35 ± 0.03	51.7 ± 0.6	44.4 ± 0.9	5.61 ± 0.91
I-1	1.73 ± 0.05	50.9 ± 0.8	29.3 ± 0.3	5.37 ± 0.80
I-2	1.64 ± 0.07	50.2 ± 0.7	27.2 ± 0.8	101.00 ± 23.00
I-3	2.47 ± 0.05	46.4 ± 1.1	38.5 ± 1.5	4.43 ± 1.09
I-4	2.68 ± 0.08	44.8 ± 1.2	37.9 ± 1.0	3.35 ± 0.07

从表3可以看出,总体上所有试样均在断裂之前出现屈服点;屈服应力随黏土含量的增加逐渐减小,由51.7 MPa减小至44.8 MPa;这一现象可以归因于复合材料在熔融共混过程中发生链降解。层状纳米黏土在拉伸试验过程中会产生应力集中,导致黏土片层出现三轴应力^[19];并且,这种应力集中效应随黏土含量的增加而逐渐增大,从而使屈服应力逐渐降低。

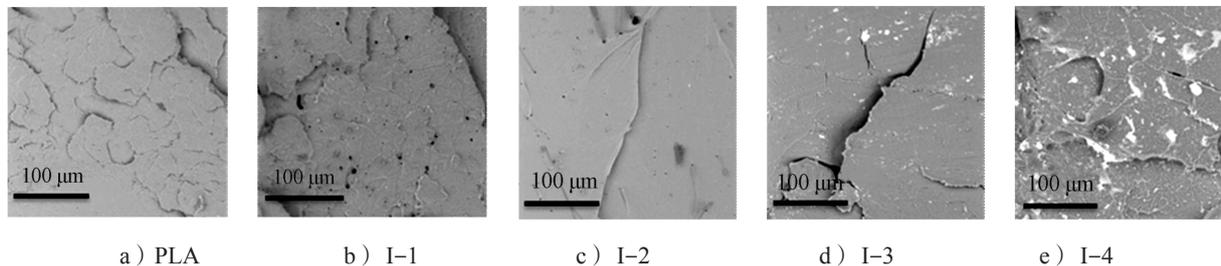


图6 PLA/I.34TCN 复合材料 SEM 图

Fig. 6 SEM pictures of PLA/I.34TCN nanocomposites

从图6中可以看出,PLA拉伸断面相对平滑;纳米复合材料I-2的断裂面出现较多的定向剪切带。拉伸实验过程中使用的样条较薄,在一般的断裂力学实验中会促进剪切屈服现象的产生;结合力学性能分析可知,两相之间的局部增塑区及黏土的良好分散是引发剪切屈服现象的主要原因,说明增塑区内的黏土在拉伸过程中极易变形,塑性区周围也会出现相似形变^[21]。从图6c中还可以看出,断裂表面几乎没有孔洞出现,这表明具有高纵横比的黏土也是抑制拉伸过程中裂纹扩散的一个重要因素。

当黏土质量分数高于2%时,纳米复合材料SEM图中有较大孔洞出现,如图6d~e,这可能是由

随纳米黏土含量的增加,初始模量由2.35 GPa增加到2.68 GPa;但是当黏土质量分数为2%时,纳米复合材料的初始模量下降至1.64 GPa。说明剥离型纳米复合材料中的纳米黏土具有较高的纵横比,能够使纳米复合材料的刚度减小,对力的承受能力减弱。很明显,剥离化程度较高的黏土是降低复合材料初始模量的重要因素^[20]。

拉伸实验过程中,最为明显的实验现象是纳米复合材料I-2的断裂伸长率显著提高,由5.61%增加至101.00%,是纯PLA的18倍。通过TEM表征显示,在纳米复合材料中,由于黏土较高的剥离程度,当添加少量黏土时,黏土在PLA中的分散性良好,且使两相之间的界面作用力增强,形成较大的界面增塑区。同时,较高的黏土剥离程度使PLA分子链有序化增强,PLA结晶能力增强,晶体尺寸减小,在拉伸过程中可以分解力的作用^[21]。上述原因综合改善了纳米复合材料的力学性能。

2.6 纳米复合材料的SEM的分析

图6为不同黏土含量的PLA/I.34TCN纳米复合材料拉伸样条断面扫描电镜图。

于在单轴拉伸过程中,团聚的纳米黏土会成为应力集中点,使黏土与PLA基体产生分离,导致孔洞的出现;并且相邻孔洞会不断合并,试样在拉伸过程中出现大孔隙裂缝,从而使试样发生脆性断裂。

3 结论

将改性纳米黏土I.34TCN与PLA经过二次熔融混合制备了PLA/I.34TCN纳米复合材料。通过对实验结果的分析,可得出以下结论:

1) TEM表征显示,当添加少量纳米黏土时,由于黏土较高的剥离程度提高了其在PLA中的分散性,使两相之间的界面作用力增强,形成具有较大的

界面增塑区;

2) DSC 表征显示, 剥离型纳米黏土对纳米复合材料起到了结晶成核剂的作用, 提高了纳米复合材料的结晶度;

3) 当黏土质量分数为 2% 时, PLA/I.34TCN 纳米复合材料中黏土的剥离程度最高, 使得该纳米复合材料的断裂伸长率显著提高, 最高可达 101.00%, 是纯 PLA 的 18 倍;

4) 通过 TG 表征复合材料的热稳定性可知, 层状黏土可以提高纳米复合材料的热稳定性。

本研究中制备的 PLA/I.34TCN 纳米复合材料不仅具有优异的热稳定性, 同时复合材料的力学性能也满足了包装薄膜的要求, 所以这种复合材料的薄膜有望应用于食品包装薄膜方面。本实验存在的不足是, 没有考虑纳米黏土在复合材料使用过程中粒子迁移对包装膜性能的影响。

参考文献:

- [1] CHIPELLINI E, SOLARO R. Biodegradable Polymers and Plastics[J]. Springer US, 2003, 26(2): 301-317.
- [2] MAJEED K, JAWAID M, HASSAN A, et al. Potential Materials for Food Packaging from Nanoclay/Natural Fibres Filled Hybrid Composites[J]. Materials & Design, 2013, 46(1): 391-410.
- [3] PEPPAS N A. Book Review: Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications. By Alexander Steinbüchel and Robert H. Marchessault (Eds.)(J). Advanced Materials, 2006, 18(18): 2487-2489.
- [4] AURAS R. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications[J]. Polymer, 2010, 54(26): 1-8.
- [5] RAY S S, OKAMOTO K, MAITI P, et al. New Poly (Butylene Succinate)/Layered Silicate Nanocomposites: Preparation and Mechanical Properties[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2002, 2(2): 171-176.
- [6] SAN S R, KAZUNOBU Y, MASAMI O A, et al. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material[J]. Nano Letters, 2013, 2(10): 1093-1096.
- [7] SAN S R, PRALAY M, MASAMI O, et al. New Poly-Lactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties[J]. Macromolecules, 2002, 35(8): 3104-3110.
- [8] BANDYOPADHYAY S, CHEN R, GIANNELIS E P. Biodeg-Radable Organic Inorganic Hybrids Based on Poly(Lactic Acid)[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1999, 81: 159-160.
- [9] 李春生, 周春晖, 李庆伟, 等. 聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2002, 9(4): 22-26.
- LI Chunsheng, ZHOU Chunhui, LI Qingwei, et al. Recent Advances on the Polymer/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Chemical Production and Technology, 2002, 9(4): 22-26.
- [10] 杨晋涛, 范宏, 卜志扬, 等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 38-45.
- YANG Jintao, FAN Hong, BU Zhiyang, et al. Montmorillonite Reinforced SBR and Effect on the Vulcanization of Rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 38-45.
- [11] LI B, DONG F X, WANG X L, et al. Organically Modified Rectorite Toughened Poly(Lactic Acid): Nanostructures, Crystallization and Mechanical Properties[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11): 2996-3003.
- [12] NIEDDU E, MAZZUCCO L, GENTILE P, et al. Preparation and Biodegradation of Clay Composites of PLA[J]. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69(6): 371-379.
- [13] RAY S S, OKAMOTO M. Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24(14): 815-840.
- [14] CHEN G X, CHOI J B, JIN S Y. The Role of Functional Group on The Exfoliation of Clay in Poly(L-Lactide) [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 26(3): 183-187.
- [15] LAI S M, WU S H, LIN G G, et al. Unusual Mechanical Properties of Melt-Blended Poly(Lactic Acid) (PLA)/Clay Nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2014, 52(1): 193-206.

- [16] WU C M, CHEN M, KARGER K J. Interfacial Shear Strength and Failure Modes in SPP/CF and IPP/CF Microcomposites by Fragmentation[J]. *Polymer*, 2001, 42(1): 129–135.
- [17] SHENG N, BOYCE M C, PARKS D M, et al. Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle[J]. *Polymer*, 2004, 45(2): 487–506.
- [18] WEON J I, SUE H J. Effects of Clay Orientation and Aspect Ratio on Mechanical Behavior of Nylon-6 Nanocomposite[J]. *Polymer*, 2005, 46(17): 6325–6334.
- [19] ZENG Q H, YU A B, Lu G Q. Multiscale Modeling and Simulation of Polymer Nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(2): 191–269.
- [20] SPENCER M W, CUI L, YOO Y, et al. Morphology and Properties of Nanocomposites Based on HDPE/HDPE-G-MA Blends[J]. *Polymer*, 2010, 51(5): 1056–1070.
- [21] ODEGARD G M, CLANCY T C, GATES T S. Modeling of The Mechanical Properties of Nanoparticle/Polymer Composites[J]. *Polymer*, 2005, 46(2): 553–562.

Preparation and Properties of PLA/I.34TCN Nanocomposites

CUI Lingna, LIU Yuejun

(Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA)/clay nanocomposites were prepared by secondary melt blending of modified nanometer clay and PLA. The TEM showed that the higher exfoliation could improve the dispersity of clay in PLA, thereby enhance the interfacial force between the two phases, and make the phase interface equipped with highly interfacial plasticization region. The DSC showed that the exfoliated clay played a role as nucleating agent in nanocomposites and increased the crystalline of the nanocomposites. The mechanical properties of nanocomposites were improved owing to the above two reasons. When the mass fraction of clay was 2%, the exfoliation degree of clay in PLA/I.34TCN nanocomposites reached the highest, and the elongation at break of nanocomposites was significantly increased by up to 101.00%, which was 18 times that of pure PLA. The TG showed that the thermal stability of the nanocomposites increased with the increasing in the content of I.34TCN.

Keywords: polylactic acid (PLA); montmorillonite; elongation at break; thermal property