

基于PLA-g-GMA反应相容化的PLA/EVOH功能薄膜的性能提升研究

李红芳¹, 路耀攀¹, 张金鸽¹, 郭正潮^{1*}, 宋伟强²

(1. 河南工业大学前沿交叉科学与技术学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用双螺杆熔融共混方法制备聚乳酸(PLA)/乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)/聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PLA-g-GMA)共混物, 经切粒后采用吹膜工艺制备薄膜, 研究共混物组成对薄膜性能的影响。结果表明, EVOH的引入可在一定程度上改善薄膜的气体与水蒸气阻隔性能, 但由于PLA与EVOH之间界面相容性较差, 其性能提升受限。引入反应型相容剂PLA-g-GMA后, 薄膜的阻隔性能得到显著改善。添加20% EVOH和5% PLA-g-GMA时, 薄膜的综合性能最好, 其水蒸气透过率和氧气透过系数相较纯PLA薄膜分别降低约74%和52%。同时, 薄膜的拉伸性能、热稳定性得到显著改善, 断裂伸长率从7.6%增至225.7%, 拉伸强度保持稳定, 且雾度显著下降。分析认为, 未添加相容剂的PLA/EVOH薄膜界面相容性较差, EVOH相呈颗粒状分布并伴有局部孔洞; 而在引入PLA-g-GMA后, EVOH颗粒在PLA基体中均匀分散并被包覆, 界面结合明显改善从而显著提升其综合性能。

关键词: 聚乳酸; 乙烯-乙烯醇共聚物; 聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯; 吹膜; 阻隔性

中图分类号: TQ321.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0123-07

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.022

Study on Performance Enhancement of PLA/EVOH Functional Films Based on PLA-g-GMA Reactive Compatibilization

LI Hongfang¹, LU Yaopan¹, ZHANG Jin'ge¹, GUO Zhengchao^{1*}, SONG Weiqiang²

(1. College of Advanced Interdisciplinary Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ternary blend of poly(lactic acid) (PLA), ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), and poly(lactic acid)-graft-glycidyl methacrylate (PLA-g-GMA) was prepared by melt compounding using a twin-screw extruder, and the film was fabricated by a blow molding process after pelletizing. The effects of blend composition on the film properties were investigated. The results indicated that the incorporation of EVOH could enhance the barrier properties of the film against gases and water vapor to some extent, but the improvement was limited due to the poor interfacial compatibility between PLA and EVOH. The addition of the reactive compatibilizer PLA-g-GMA significantly improved the barrier properties of the film. When 20% EVOH and 5% PLA-g-GMA were added, the film exhibited the best comprehensive properties, with the water vapor transmission rate and oxygen permeability coefficient reduced by about 74% and 52%, respectively, compared with the pure PLA film. Meanwhile, the tensile properties and thermal stability of the film were significantly improved, with the elongation at break increasing from 7.6% to 225.7%, the tensile strength remaining stable, and the haze value decreasing significantly. It was analyzed that the PLA/EVOH film without compatibilizer had poor interfacial compatibility, with EVOH phase presenting a granular distribution and accompanied by local voids. After the introduction

收稿日期 Submitted date 2025-06-21; 修回日期 Revised date 2025-07-19; 录用日期 Accepted date 2025-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(0004/31401622); 河南工业大学博士基金项目(2023BS088, 2023BS069)

*联系人, guozhengchao@haut.edu.cn

引用本文: 李红芳, 路耀攀, 张金鸽, 等. 基于PLA-g-GMA反应相容化的PLA/EVOH功能薄膜的性能提升研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 123-129.

Citation: LI H F, LU Y P, ZHANG J G, et al. Study on performance enhancement of PLA/EVOH functional films based on PLA-g-GMA reactive compatibilization[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 123-129.

of PLA-g-GMA, the EVOH particles were uniformly dispersed and encapsulated in the PLA matrix, and the interfacial bonding was significantly improved, thereby greatly enhancing the comprehensive properties.

Keywords: PLA; EVOH; PLA-g-GMA; Blown film; Barrier properties

近年来,可持续发展理念的深入推广使可降解高分子材料在包装领域的应用受到越来越多的重视^[1-4]。聚乳酸(PLA)作为一种源于生物质且可生物降解的聚合物,凭借其优良的力学性能、良好的透明性和加工性能,在食品包装、纺织、医疗器械等领域展现出广阔的应用前景^[5-11]。然而,PLA本身存在较大的透水性、透气性、脆性大、热稳定性差等缺陷,这些缺陷严重限制其在高阻隔包装中的应用^[12-15]。乙烯-乙醇共聚物(EVOH)是一种对氧和水蒸气具有很强阻隔性能的聚合物,将其与PLA共混可以提高PLA的阻隔性^[16-17]。但EVOH与PLA相容性差,在制膜过程中极易出现相分离、分散不均、界面空隙等缺陷,从而严重降低薄膜的阻隔性。为避免这些缺陷,采用流延成膜工艺制膜,但该工艺生产的膜较厚,生产效率较低。WARANGKHANA等^[18]在乙烯-接枝GMA共聚物(PLA/EVOH/EGMA)体系中通过反应共混制备方法,成功改善了PLA/EVOH的相容性与力学性能。AMINI等^[19]在PP/PLA/EVOH体系中使用聚丙烯接枝马来酞酐(PP-g-GMA)作为相容剂,结果透氧性降低,力学性能却得到提高。SHAR等^[20]将PLA与有机改性蒙脱土(OMMT)制备薄膜,并进一步在OMMT层间“插入”高阻隔聚合物EVOH,从而使氧气透过率(OPC)下降约42.2%。ZHANG等^[21]在PLA/EVOH共混体系中加入少量反应型相容剂(ADR),在90%相对湿度(RH)下薄膜的水蒸气阻隔性有所改善。

本研究以聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PLA-g-GMA)作为增容剂,提高PLA与EVOH之间的相容性,同时采用吹膜工艺制膜,研究组成对薄膜热性能、拉伸性能、阻隔性能以及光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA, 4032D, 美国 Natureworks 公司; EVOH, F171B, 摩尔分数 32% PE, 日本可乐丽公司; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 质量分数 97%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 过氧化苯甲酰(BPO), 化学纯, 上海山浦化工有限公司; 三氯甲烷, 分析纯, 北京欣恒研科技有限公司。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪, RM-200C, 哈尔滨电气技术有限责任公司; 双螺杆挤出机, KTE-20, 南京科尔克挤出装备有限公司; 吹膜机, SJ20X28, 北京泽岛机械有限公司; 电子万能试验机, MODEL, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), Nicolet6700FT-IR, 热电科技设备有限公司; 差示扫描量热仪(DSC), DSC250+RCS90, 美国

TA公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM), 日立/SU5000, 日立科学仪器有限公司; 透氧测试仪, SYSTESTER-GTR-704R, 济南思克测试技术有限公司接触角测量仪, DSA100, 德国 KRUSS 公司; 热重分析仪(TG), TAQ50, 美国 TA 仪器公司; 透光率与雾度测定仪, WGT-S, 上海精科仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6090, 北京中兴伟业仪器有限公司; 密炼机, RM-200C, 哈尔滨电气技术有限责任公司。

1.3 样品制备

1.3.1 相容剂(PLA-g-GMA)的制备

PLA 粒料经 80 °C 真空干燥 8 h 以除去水分, 置于密炼机中, 以 50 r/min 的转速预混 3 min, 使其充分熔融。随后在搅拌过程中缓慢滴加 GMA, 并将转速提高至 80 r/min, 继续混合 2 min, 以促进 GMA 在熔融 PLA 基体中的均匀分散。随后加入引发剂 BPO, 维持 80 r/min 的转速反应 6 min, 制得接枝物 PLA-g-GMA。最后, 把接枝产物溶于氯仿以过量无水乙醇沉淀, 过滤并真空干燥以除去未反应单体与均聚物, 得到纯化后的 PLA-g-GMA。配方中 PLA、GMA 与 BPO 的质量比为 100.0:6.0:0.5^[22-23]。

1.3.2 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的制备

表 1 为 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的配方。PLA-g-GMA、PLA 与 EVOH 分别于 80 °C 真空干燥 8 h 以除去水分。按表 1 配方称取各组分, 在高混机中充分混合均匀后, 投入双螺杆挤出机进行熔融共混。双螺杆挤出机各区温度依次设定为 180、190、200、200、190、190 °C, 主机转速为 100 r/min, 喂料转速为 10 r/min。共混物经水冷拉条后切粒, 所得粒料于 80 °C 下真空干燥 6 h。随后利用吹膜机进行薄膜制备, 吹膜加工温度控制在 180~190 °C, 吹胀比为 3:2, 牵引比为 3:1, 所得薄膜厚度约为 (50±5) μm。

表 1 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的配方
Tab.1 Formula of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films 单位:%

样品	W_{PLA}	W_{EVOH}	$W_{\text{PLA-g-GMA}}$
1#	100	0	0
2#	90	10	0
3#	85	15	0
4#	80	20	0
5#	85	10	5
6#	80	15	5
7#	75	20	5
8#	78	20	2
9#	72	20	8

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试:将薄膜剪成 15 mm×10 mm 的长方形,采用傅里叶变换红外光谱仪分析样品的化学结构,波数范围 4 000~500 cm⁻¹。

核磁共振氢谱(¹H NMR)测试:对纯化后的接枝物进行核磁共振氢谱分析,用四甲基硅烷做内标,以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂。

TG 测试:采用热失重方法检测薄膜的热稳定性,氮气气氛,升温速率 10 °C/min,从 30 °C 升温至 600 °C,记录样品的 TG 曲线。

DSC 测试:称取 5~10 mg 样品,在氮气气氛下以 10 °C/min 的速率从 25 °C 升温至 240 °C,保温 1 min;随后降至 60 °C 保温 1 min,再以同速率升温至 240 °C 进行第二次加热。

透光率与雾度测试:选取表面平整的薄膜样品,采用可见光透过率与雾度测试仪测定薄膜的透光率和雾度。

拉伸性能测试:按照 GB/T 1040.1—2018 进行测试,薄膜尺寸为 50 mm×10 mm,设定拉伸速度为 10 mm/min。每个样品平行测试 5 次,取平均值。

水蒸气阻隔性能测试:按照 GB/T 1037—2021,采用透湿杯法测试材料的水蒸气透过性能。将试样裁成直径 80 mm 的圆片,置于装有 3 g 无水 CaCl₂ 的铝杯(直径 45 mm,高度 40 mm)上方并密封,记录初始质量。将铝杯置于 25 °C、90% RH 环境中静置 24 h 后称得质量,其质量差即为吸湿水蒸气量。然后计算水蒸气透过系数(c_{wvp})。

$$c_{wvp} = \frac{(m_2 - m_1) \times L}{t \times A \times \Delta P} \quad (1)$$

式(1)中: c_{wvp} 为水蒸气透过系数,g·cm/(cm²·s·Pa); m_1 、 m_2 分别为铝盒静置前后变化质量,g; L 为膜厚度,cm; A 为膜测试面积,cm²; t 为测试时间,s; ΔP 为湿度 90% 下水蒸气气压差,取 2 529.6 Pa。

氧气阻隔性测试:按照 GB/T 1038.1—2022,采用压差法气体透过率测试仪测定薄膜的 OPC。

SEM 测试:将样品在液氮中脆断并喷金处理后,采用场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌和断口微结构,电压为 3 kV。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 FTIR 与 ¹H NMR 分析

图 1 为 PLA 和 PLA-g-GMA 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,PLA 在 1 750 cm⁻¹ 处出现明显的 C=O 伸缩振动峰,代表酯基特征吸收;PLA-g-GMA 样品在 910 cm⁻¹ 处出现环氧基(—CH—O—CH₂—)的特征吸收峰,证明 GMA 成功接枝到 PLA 主链上。

图 2 为 PLA 和 PLA-g-GMA 的 ¹H NMR 谱图。从图 2 可以看出,PLA 在 5.16 和 1.58 处分别出现甲次氢和甲基的特征信号峰,表明其主链结构完整;而 PLA-g-GMA 样品中除上述峰外,在 2.6~2.9 及 3.2~4.3 区域出现新的特征信号,

分别对应 GMA 中环氧基及其亚甲基、亚甲氢的化学位移。新峰的出现及主链信号相对强度的变化表明 GMA 已成功接枝到 PLA 分子链上,证实了 PLA-g-GMA 被成功制备。

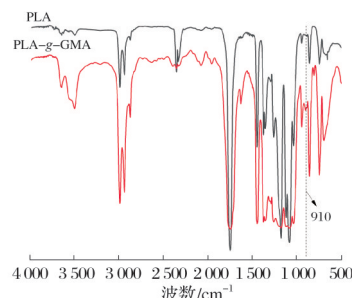


图 1 PLA 和 PLA-g-GMA 的 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR spectra of PLA and PLA-g-GMA

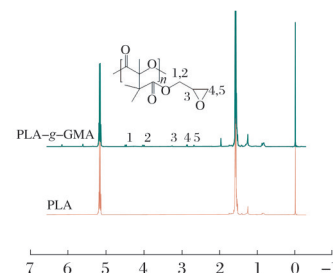


图 2 PLA 和 PLA-g-GMA 的 ¹H NMR 谱图
Fig.2 ¹H NMR spectra of PLA and PLA-g-GMA

2.2 薄膜的热稳定性分析

图 3 和表 2 分别为 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的 TG 曲线和数据。从图 3 和表 2 可以看出,PLA 的 5% 失重温度($t_{5\%}$)为 325 °C,50% 失重温度($t_{50\%}$)为 353 °C,最大失重速率温度(t_{max})为 355 °C,说明 PLA 在高温下几乎完全分解,热稳定性较差。热分解主要发生在 330~380 °C 范围内,呈现出单一且显著的热分解过程。引入 EVOH 后,样品 2#、3#、4# 中随着 EVOH 含量的增加, $t_{5\%}$ 、 $t_{50\%}$ 和 t_{max} 总体呈逐渐降低趋势,说明热分解提前,热稳定性下降。其原因可能是 EVOH 分子中含有大量羟基,这些极性基团在高温下易发生脱水 and 断链反应,使体系整体热分解提前。当引入 PLA-g-GMA 后,添加同等含量的 EVOH,发现样品 5#、6#、7# 的 $t_{5\%}$ 、 $t_{50\%}$ 和 t_{max} 均大幅度增加。这主要归因于 PLA-g-GMA 中环氧基与 EVOH 羟基的化学反应,增强了界面结合并抑制链断裂^[22]。薄膜在 420 °C 左右发生了第二次热分解,推断其为 EVOH 的第二阶段分解以及 PLA-g-GMA 的热分解^[24]。此外,纯 PLA(样品 1#)在 600 °C 时残炭率仅为 0.48%,随着 EVOH 与 PLA-g-GMA 含量的增加,残炭率逐渐上升。值得注意的是,在 EVOH 含量相同的条件下,随 PLA-g-GMA 含量增加(样品 8# 和 9#), $t_{5\%}$ 、 $t_{50\%}$ 和 t_{max} 均显著升高,表明其有效改善了 PLA/EVOH 体系的热稳定性。然而,由于接枝物含氧结构在高温下更易完全裂解,炭化倾向减弱,导致残炭率反而降低。

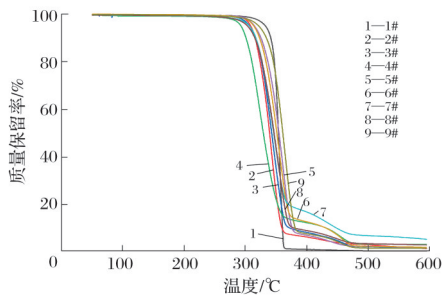


图3 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的TG 曲线
Fig.3 TG curves of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

表2 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的TG 数据
Tab.2 TG data of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

样品编号	$t_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率(600 °C)/%
1#	325	353	355	0.48
2#	308	338	341	1.54
3#	306	342	341	1.70
4#	292	328	325	3.36
5#	314	354	361	1.80
6#	313	350	355	2.08
7#	305	345	345	5.44
8#	302	346	353	3.06
9#	321	360	364	1.70

表3 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜二次升温的热性能参数

Tab.3 Thermal property parameters of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films during secondary heating

样品编号	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_c/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{m-PLA}}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{m-EVOH}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{m-PLA}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{m-EVOH}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{\text{c-PLA}}/\%$	$X_{\text{c-EVOH}}/\%$
1#	56.80	118.90	146.7	—	17.73	-19.01	—	1.36	—
2#	57.20	129.40	150.4	177.2	5.02	-6.49	-1.93	1.74	20.10
3#	57.50	128.90	149.8	180.1	1.72	-3.83	-4.45	2.65	11.80
4#	57.90	123.90	146.7	164.2	6.61	-9.16	-6.43	3.40	0.50
5#	58.28	128.40	149.7	181.1	6.94	-9.04	-2.77	2.63	27.20
6#	57.90	128.20	148.8	178.8	5.39	-8.07	-4.06	3.57	5.79
7#	57.00	122.65	145.3	159.6	10.07	-13.56	-3.29	4.90	22.15
8#	56.80	128.90	149.0	171.1	4.26	-6.16	-1.78	2.60	8.10
9#	57.90	128.40	149.6	180.2	7.70	-9.44	-2.17	2.50	18.00

注：“—”表示无相关数据； t_g 为玻璃化转变温度， t_c 为结晶温度， t_m 为熔融温度， ΔH_c 为结晶焓， ΔH_m 为熔融焓， X_c 为结晶度。

2.4 薄膜的透光率与雾度分析

图5为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的透光率与雾度。纯PLA薄膜具有高度均一的相结构，折射率(n_{PLA})约为1.45，因此光几乎不发生界面散射，PLA薄膜透光率高，雾度低。引入折射率较高的EVOH($n_{\text{EVOH}} \approx 1.52$)后，两相界面折射率差异明显且分布不均，光在界面散射增强，导致透光率下降，雾度升高。添加相容剂PLA-g-GMA后，其

2.3 薄膜的热行为分析

表3为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜二次升温的热性能参数，图4为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的DSC曲线。从图4a和图4b可以看出，第一次升温中各样品均出现明显的冷结晶峰，而第二次升温该峰显著减弱或消失，说明热历史被消除，体系趋于稳定。从图4c可以看出，纯PLA的降温曲线较平滑，无明显放热峰^[25]；而加入EVOH后样品(4#)出现次放热峰，可能源于界面无规链段诱导的异相成核。随着相容剂含量增加，放热峰先增强后减弱，表明适量相容剂可改善界面、促进结晶，而过量则导致界面结构失衡、结晶受阻。在第二次升温过程中，纯PLA的结晶度较低(1.36%)，而共混薄膜中出现两个熔融峰，说明PLA与EVOH各自保持晶相特征并存在相分离。引入PLA-g-GMA后，EVOH的熔融焓减小而PLA的熔融焓增加，表明相容剂改善了界面结合，使链段运动更协调、热行为更一致。从图4b和表3可以看出，EVOH与PLA-g-GMA对体系结晶影响显著。随着EVOH含量增加，PLA的 X_c 由1.36%提升至3.40%，说明羟基与羰基间的氢键作用促进了异相成核。加入相容剂后，PLA结晶度进一步提高，而EVOH结晶度明显下降。这是由于PLA-g-GMA的环氧基与EVOH羟基反应，在界面形成酯/醚键，增强界面结合并抑制其过度结晶^[26]。值得注意的是，当相容剂量过少或过多(8#和9#)时，界面作用不足或链段运动受限，均会扰乱晶体规整堆砌，导致两相结晶度同步下降。

GMA基团可与EVOH羟基反应，改善界面黏附与相分散，使界面由尖锐过渡为折射率渐变的薄层，降低光散射。研究表明，当相容剂质量分数为5%时，界面过渡层最均匀，雾度最低；而相容剂过量(质量分数为8%)则会在界面富集形成聚集域，产生新的散射中心，雾度反而上升^[27]。由此可见，适量PLA-g-GMA可通过调控界面折射率匹配与相结构尺度，在保持高透光率的同时有效抑制PLA/EVOH共

混体系的雾化。

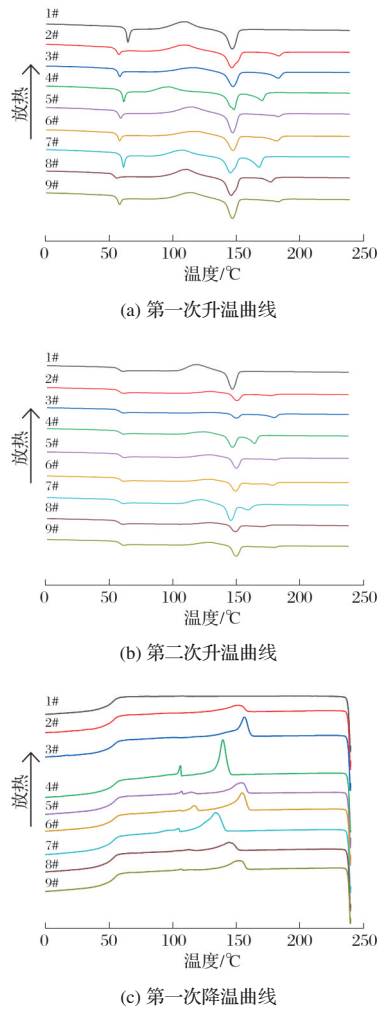


图4 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

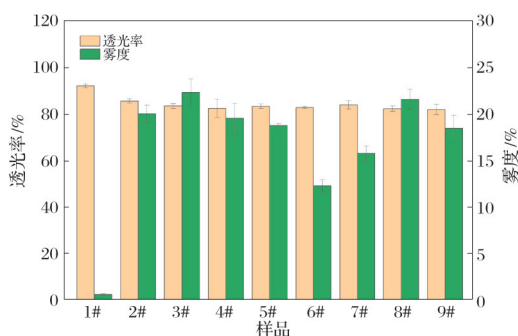


图5 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的透光率与雾度
Fig.5 Light transmittance and haze of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

2.5 薄膜的拉伸性能分析

图6为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的拉伸性能。从图6可以看出,纯PLA(1#)具有较高的拉伸强度和极低的断裂伸长率,呈典型脆性断裂行为。加入EVOH(2#、3#、4#)后虽能引入更为柔韧的组分,但由于PLA与EVOH界面相容性差,分散相尺寸较大且界面结合力弱,导致拉伸强度显著下降且延展性未得到改善。加入5% PLA-g-

GMA后,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率随着EVOH含量的增加而上升(5#、6#、7#),最高可达62.4 MPa和225.7%。这可能是相容剂的引入可显著降低PLA/EVOH体系的界面张力,促进EVOH在PLA基体中的细化分散,从而减小分散相尺寸并获得更均匀的相结构。细微且均匀的EVOH分散相在外加载荷下更易发生应变诱导的纤维化取向,从而有效提高材料的能量吸收能力与断裂伸长率^[18]。同时,界面结合的增强可防止界面脱黏或早期破坏,使体系在延展性提升的同时仍能保持较高的拉伸强度。此外,当保持EVOH含量不变时,薄膜的拉伸性能随着相容剂含量的增加呈现先上升后下降的现象(7#、8#、9#)。这主要归因于相容剂用量不足时难以充分覆盖界面;而用量过高则易在界面处形成富集层引发局部交联,从而削弱体系的界面协调与链段协同变形能力^[28]。

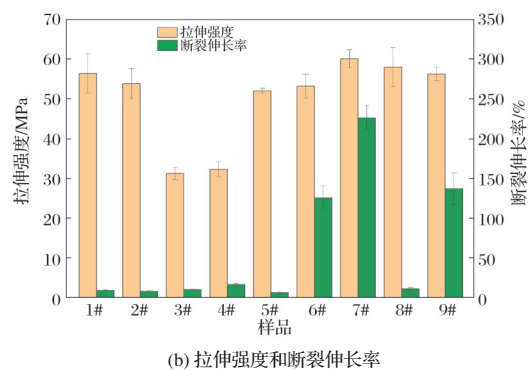
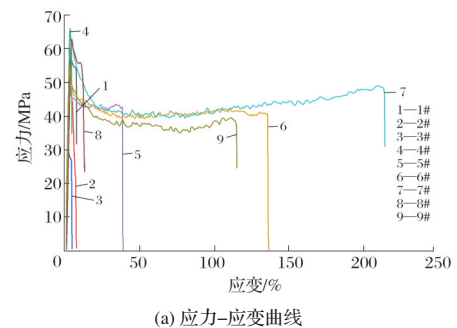


图6 PLA/EVOH/PLA-g-GMA 薄膜的拉伸性能
Fig.6 Tensile properties of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

2.6 薄膜的阻隔性能分析

表4为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的阻隔性能。纯PLA的 c_{wvp} 与OPC分别为 $3.92 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 $3.29 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。随着EVOH含量的增加,薄膜的水汽与氧气阻隔性逐步提升。这是因为两相之间发生氢键相互作用,分子链排列更致密,并且两相的 X_c 增加造成扩散路径更曲折,从而使薄膜的水汽与氧气阻隔性能显著提升^[29-30]。引入相容剂后,薄膜的阻隔性能进一步提升,尤其在相容剂质量分数为5%时(7#), c_{wvp} 和OPC降至 $1.00 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 $1.57 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,较纯PLA分别降低约74%和52%,较未加相容剂的共混膜分别降低约22%和27%。这种显著提升归因于相容剂增强了PLA与EVOH之间的界面相互作用,减少界面缺陷与微孔隙,并在界面形成致密的过渡层结构,从而有效延长

气体与水分子的扩散路径,显著提高了体系的整体阻隔性能。另外,当PLA-g-GMA质量分数为2%(8#)时,阻隔性能反而略有下降,可能是少量的相容剂使界面作用不足扰乱晶体规整堆砌,导致两相结晶度同步下降从而影响了薄膜的阻隔性,这与上述关于薄膜 X_c 的分析相一致。

表4 PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的阻隔性能

Tab.4 Barrier properties of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films

样品编号	$c_{wvp}/$ [$10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	OPC/ [$10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
1#	3.92	3.29
2#	3.14	2.95
3#	2.60	2.64
4#	1.85	2.46
5#	2.11	2.90
6#	1.53	2.17
7#	1.00	1.57
8#	2.89	2.66
9#	0.90	1.95

2.7 薄膜的微观结构分析

图7为PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的SEM照片。从图7可以看出,未加相容剂的样品4#呈现大量取向分布的椭圆形孔洞,界面分离明显,表明相容性较差。加入相容剂后,分散相尺寸减小且界面结合改善,未观察到明显的相分层或界面剥离现象,说明相容剂改善了两相之间的相容性。不同的是,从图7b可观察到拉丝结构,EVOH相从球形转变为纤维状,可见两相的结合力增强,从而有助于提高薄膜的拉伸性能。此外,与未加相容剂的样品4#相比,样品9#断面中孔洞数量有所减少,部分区域出现拉丝结构,表明相容剂的引入在一定程度上改善了PLA与EVOH界面结合,然而仍可观察到EVOH相分散不均及局部团聚现象。这主要是由于相容剂在较高添加量下易引起体系黏度不匹配和局部反应不充分^[21]。

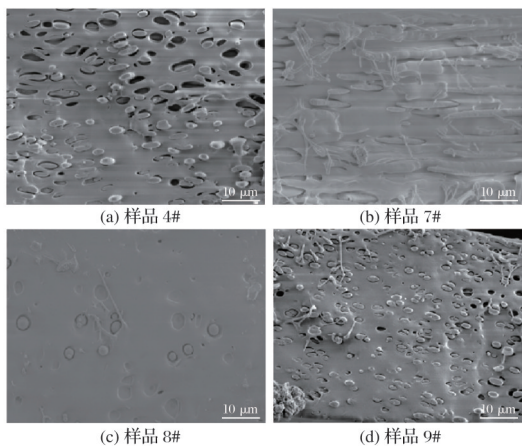


图7 PLA/EVOH/PLA-g-GMA薄膜的SEM照片(5 000×)

Tab.7 SEM images of PLA/EVOH/PLA-g-GMA films (5 000×)

3 结论

本研究通过双螺杆熔融共混与吹膜工艺成功制备了基于PLA的高阻隔薄膜,并系统研究了EVOH及相容剂PLA-g-GMA对薄膜结构与性能的影响。结果表明,适量引入EVOH可在一定程度上提高薄膜的气体与水蒸气阻隔性能,但由于两相极性差异较大,界面相容性不足限制了性能提升。引入PLA-g-GMA后,即添加20% EVOH和5% PLA-g-GMA时,PLA与EVOH间的界面结合显著增强,EVOH相分散更加均匀,形成致密连续的界面层结构,从而显著降低了 c_{wvp} (约降低74%)和OPC(约降低52%)。同时,薄膜的断裂伸长率由7.6%提升至225.7%,拉伸强度保持稳定,热稳定性与光学性能同步改善。PLA-g-GMA作为有效的反应型相容剂,不仅改善了PLA/EVOH体系的界面相容性与结构均匀性,还显著提升了其综合性能,为开发高阻隔、可降解食品包装材料提供了新的思路与技术途径。

参考文献

- [1] LIU Y T, CAO L M, YUAN D S, et al. Design of super-tough continuous PLA/NR/SiO₂ TPVs with balanced stiffness-toughness based on reinforced rubber and interfacial compatibilization[J]. Composites Science and Technology, 2018, 165: 231-239.
- [2] PAGANO N, CAMPANA G, FIORINI M, et al. Laser transmission welding of polylactide to aluminium thin films for applications in the food-packaging industry[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 91: 80-84.
- [3] JIA S L, CHEN Y J, YU Y L, et al. Effect of ethylene/butyl methacrylate/glycidyl methacrylate terpolymer on toughness and biodegradation of poly(L-lactic acid) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 127: 415-424.
- [4] 伍换, 蒋小良, 周伟光, 等. 可降解食品包装高分子材料[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(2): 46-49.
- [5] YU D Z, DUAN Z P, WANG A M, et al. Structure and properties of chlorogenic acid-loaded polylactide fiber prepared by melt spinning[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 265: 130810.
- [6] YU D Z, YANG Q Q, ZHOU X X, et al. Structure and properties of poly(lactic acid)/butenediol vinyl alcohol copolymer blend fibers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 232: 123396.
- [7] HAQUE M M, PUGLIA D, FORTUNATI E, et al. Effect of reactive functionalization on properties and degradability of poly(lactic acid)/poly(vinyl acetate) nanocomposites with cellulose nanocrystals[J]. Reactive and Functional Polymers, 2017, 110: 1-9.
- [8] ROCHA-HOYOS J C, LLANES-CEDEÑO E A, PERALTA-ZURITA D, et al. Mechanical flexural characterization of composite materials with photopolymer matrix reinforced with abaca and cabuya fibers using 3D printing[J]. Ingenius, 2019 (22): 100.
- [9] 柳虎威, 周丽, 杨江龙, 等. 基于生命周期评估的生物基包装材料可

- 持续性评价与应用优化研究[J]. *包装工程*, 2025, 46(19): 291-297.
- [10] SWETHA T A, BORA A, MOHANRASU K, et al. A comprehensive review on polylactic acid (PLA): Synthesis, processing and application in food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 234: 123715.
- [11] HEDAYATI R, ALAVI M, SADIGHI M. Effect of degradation of polylactic acid (PLA) on dynamic mechanical response of 3D printed lattice structures[J]. *Materials*, 2024, 17(15): 3674.
- [12] ARRIETA M P, LOPEZ J, FERRANDIZ S, et al. Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32: 760-768.
- [13] NEPPALLI R, CAUSIN V, MARIGO A, et al. Effect of electrospun ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) fibres on the structure, morphology, and properties of poly(lactic acid) (PLA) [J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5909-5919.
- [14] 杨柳, 张万立, 庄展鹏, 等. 可降解吸管的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(增刊 1): 76-80.
- [15] 徐冠桦, 刘浩, 王英建, 等. 聚乳酸的阻隔性能改性研究进展[J]. *包装学报*, 2022, 14(5): 75-81.
- [16] 李义, 颜祥禹, 刘志刚, 等. 高阻隔 PLA 油瓶的制备及性能研究[J]. *辽宁化工*, 2018, 47(4): 270-273.
- [17] 鲁传虎, 魏健, 崔运陆, 等. 聚乳酸阻隔性改良方法研究现状[J]. *安徽化工*, 2025, 51(2): 1-8.
- [18] WARANGKHANA P, C J S, RATHANAWAN M. Preparation and characterization of reactive blends of poly(lactic acid), poly(ethylene-co-vinyl alcohol), and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)[C]//AIP Conference Proceedings. Cleveland, Ohio, USA: AIP Publishing LLC, 2015.
- [19] AMINI M, EBADI-DEHAGHANI H. Non-isothermal crystallization and oxygen permeability of PP/PLA/EVOH ternary blends: Functions of EVOH[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(3): 1833-1844.
- [20] SHAR A S, ZHANG C L, SONG X Q, et al. Design of novel PLA/OMMT films with improved gas barrier and mechanical properties by intercalating OMMT interlayer with high gas barrier polymers[J]. *Polymers*, 2021, 13(22): 3962.
- [21] ZHANG W Y, GUI Z Y, LU C, et al. Improving transparency of incompatible polymer blends by reactive compatibilization[J]. *Materials Letters*, 2013, 92: 68-70.
- [22] YANG W J, DOMINICI F, FORTUNATI E, et al. Melt free radical grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto fully biodegradable poly(lactic) acid films: Effect of cellulose nanocrystals and a masterbatch process[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(41): 32350-32357.
- [23] LIU J S, JIANG H H, CHEN L B. Grafting of glycidyl methacrylate onto poly(lactide) and properties of PLA/starch blends compatibilized by the grafted copolymer[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(3): 810-816.
- [24] DOS SANTOS FILHO E A, LUNA C B B, SIQUEIRA D D, et al. Tailoring poly(lactic acid) (PLA) properties: Effect of the impact modifiers EE-g-GMA and POE-g-GMA[J]. *Polymers*, 2022, 14(1): 136.
- [25] DEHAGHANI H E, BARIKANI M, KHONAKDAR H A, et al. Microstructure and non-isothermal crystallization behavior of PP/PLA/clay hybrid nanocomposites[J]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(3): 1321-1332.
- [26] JIANG W B, QIAO X Y, SUN K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(2): 139-143.
- [27] MOLNÁR J, SEPSI Ö, ERDEI G, et al. Modeling of light scattering and haze in semicrystalline polymers[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(13): 1787-1795.
- [28] FERRI J M, GARCIA-GARCIA D, RAYÓN E, et al. Compatibilization and characterization of polylactide and biopolyethylene binary blends by non-reactive and reactive compatibilization approaches[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1344.
- [29] GUI Z Y, ZHANG W Y, LU C, et al. Improving the barrier properties of poly(lactic acid) by blending with poly(ethylene-co-vinyl alcohol)[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2013, 52(5): 685-700.
- [30] TSAI Y S, WU J, LEU M. Influence of organoclay dispersed state of poly(ethylene glycol-co-1,3/1,4-cyclohexanedimethan ol terephthalate)/organoclay nanocomposites on their characteristics[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(12): 2319-2324.