

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.003

聚乳酸/聚二甲基硅氧烷超细纤维地膜的熔喷制备及其环境适应性

卢鹏¹, 张恒¹, 汪勇², 赵珂¹, 杜校勇¹, 甄琪³

[1. 中原工学院智能纺织与织物电子学院, 郑州 451191; 2. 赛得利(常州)纤维有限公司, 江苏溧阳 213300;
3. 中原工学院智能服饰与服装学院, 郑州 451191]

摘要: 为解决传统聚乳酸(PLA)地膜防水透气性能不佳、辐射降温性能弱而带来环境适应性的不足,以 PLA 和聚二甲基硅氧烷(PDMS)为原料,采用熔喷原位牵伸工艺,制备一种 PLA/PDMS 超细纤维地膜样品,对样品的结晶和流变性能、形貌结构特征、防水透气性能、力学性能和辐射降温性能进行测试与分析,并进行了户外应用性能测试。结果表明,PDMS 质量分数从 0.5% 增大到 2.5%,PLA/PDMS 共混物的加工性能和力学性能得到改善;同时,地膜样品纤维直径降低,防水透气性能提高,辐射降温能力也得到明显改善。此外,接收距离从 9 cm 增大到 21 cm,样品的厚度、孔隙率和透气性能提高。当 PDMS 质量分数为 2.5%、接收距离为 15 cm 时,PLA/PDMS 超细纤维地膜样品的静水压为 2 170.67 Pa,接触角达到 145.61°,透气率为 219.42 mm/s,发射率和反射率最高达到 98.12% 和 90.84%,在 450.0 W/m² 的太阳辐照度测试环境下,样品实现 7.4 °C 的辐射降温效果。在环境温度为 26 °C,户外无遮蔽的测试条件下,对比棉机织布与 PLA 地膜,PLA/PDMS 超细纤维地膜对地温的降低效果更加明显,使地温降低 2.3 °C,有利于保持土壤湿度,展现出良好的环境适应性。

关键词: 聚乳酸;熔喷;环境适应性;防水透气;地膜

中图分类号: TS176+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0014-12

Melt-blown preparation process and environmental adaptability of polylactic acid/polydimethylsiloxane microfibrillar mulch film

LU Peng¹, ZHANG Heng¹, WANG Yong², ZHAO Ke¹, DU Xiaoyong¹, ZHEN Qi³

[1. College of Intelligent Textile and Fabric Electronics, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. Sateri (Changzhou) Fibers Co., Ltd., Liyang 213300, China; 3. College of Fashion Technology, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China]

Abstract : In order to resolve the insufficient of environmental adaptability which was caused by the poor waterproof and air permeability properties and weak radiative cooling performance of traditional polylactic acid (PLA) mulch film, the samples of PLA/polydimethylsiloxane (PDMS) microfibrillar mulch films were prepared by in-situ drafting melt-blown process, using PLA and PDMS as raw materials. The Crystallization and rheological properties, morphology and structural characteristics, waterproof and air permeability, mechanical properties and radiation cooling properties of the samples were tested and analyzed, then the outdoor application performance testing was conducted. The results show that the melt processability and mechanical properties of PLA/PDMS blends were improved by increasing the mass fraction of PDMS from 0.5% to 2.5%, moreover, the fiber diameters of the mulch film samples are reduced, and the waterproof and air permeability performances are improved, and the radiation cooling ability is also significantly improved. In addition, the thickness and porosity, air permeability of the samples are improved by increasing the die to collector distance (DCD) from 9 cm to 21 cm. When the mass fraction of PDMS is 2.5% and the DCD is 15 cm, the hydrostatic pres-

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划(24HASTIT011),河南省重大科技专项(231100320200),中原工学院优秀科技创新人才支持计划(K2023YXRC01),中原工学院学科骨干教师支持计划(GG202422)

通信作者: 张恒,副教授,博士,主要研究方向为新型非织造材料的加工技术及其功能性应用

收稿日期: 2024-10-04

引用格式: 卢鹏,张恒,汪勇,等.聚乳酸/聚二甲基硅氧烷超细纤维地膜的熔喷制备及其环境适应性[J].工程塑料应用,2024,52(12):14-25.

LU Peng, ZHANG Heng, WANG Yong, et al. Melt-blown preparation process and environmental adaptability of polylactic acid/polydimethylsiloxane microfibrillar mulch film[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 14-25.

sure of PLA/PDMS microfibrinous mulch film samples is 2 170.67 Pa, and the water contact angle reaches 145.61°, the air permeability is 219.42 mm/s, the highest emissivity and reflectivity reach 98.12% and 90.84% respectively, and the radiation cooling effect of 7.4 °C can be achieved under the solar irradiance of 450.0 W/m². Moreover, under the ambient temperature of 26 °C and outdoor unshaded, the PLA/PDMS microfibrinous mulch film has an obvious radiation cooling effects for ground temperature compared with the cotton woven fabric and PLA mulch film, which was reduced by 2.3 °C, that can be helpful for maintaining soil moisture, showing good environmental adaptability.

Keywords : polylactic acid ; melt-blown process ; environmental adaptability ; waterproof and air permeability ; mulch film

地膜可以减少水蒸发和水土流失,提高作物产量和品质,是现代农业生产增产、增收的保障性基础材料^[1-3]。传统地膜以聚乙烯、聚丙烯(PP)等石油基聚合物为主,难以自然降解^[4-6],会形成碎片化残留而造成土壤板结等环境污染问题^[7],是制约现代农业可持续发展的主要瓶颈之一。因此,开发可降解地膜已成为高分子材料和农业环保等领域的共性热点。

聚乳酸(PLA)是一种易于生物降解的高分子材料,可在土壤中被分解为二氧化碳和水,在农用高分子材料领域具有广阔的应用前景^[8-10]。然而,PLA作为一种半结晶性聚合物,其固有的脆性和较低的柔韧性导致PLA作为地膜材料时容易破碎^[11-13]。此外,传统PLA地膜孔隙小而透气性差,不利于植物呼吸而易造成根部腐烂^[14]。单一组分的PLA材料红外辐射区域的吸收和发射能力较弱,难以将热量散发出去。在炎热天气下,地膜内部温度高,土壤水分蒸发快,增大农业用水。因此,改善PLA柔韧性、透气性和辐射降温特性,从而提升其环境适应性,已经成为增强PLA地膜农业应用品质的关键。

近期,研究人员尝试将聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)、聚乙二醇(PEG)和聚丁二酸丁二酯(PBS)等聚合物与PLA进行物理共混,通过引入柔性分子降低PLA的脆性,提高其柔韧性。例如,Aversa等^[15]在PLA中加入PBAT,以削弱PLA材料刚性,提高其柔韧性。Shi等^[16]通过熔融共混将PEG-聚二甲基硅氧烷(PDMS)共混物加入到PLA中,实现了高效的增韧效果。肖等^[17]将PLA与PBS进行共混,研究了PBS对PLA的增韧效果,发现PLA/PBS共混物力学性能有明显提升。上述研究表明,基于物理共混改性方法加入柔韧性较好的物质不仅可以改善PLA聚合物的柔韧性,还可以保持PLA良好的热塑性和热稳定性,为新型PLA地膜的开发奠定基础。同时,对PLA进行改性也为PLA超细纤维的制备和结构优化提供了可能。超细纤维

直径小,不仅可以形成致密的微小孔洞,还能提高PLA地膜的红外反射率,也有利于地膜在受力时均匀分散应力,可以改善PLA地膜透气性、辐射降温性能和柔韧性。熔喷法非织造技术作为制备超细纤维的一种方法,具有工艺流程简单、纤维细度可控且原料适用性广的优势。而PDMS作为一种硅基材料,不仅具备降解性和生物相容性并且无毒无害,同时表面能较低,具有良好的热稳定性和耐高温性能^[18],这些特性使得PDMS成为通过熔喷工艺实现与PLA进行共混改性的理想材料。

基于此,笔者以PLA和PDMS为原料,采用熔喷原位牵伸工艺,制备一种PLA/PDMS超细纤维地膜,并对地膜形貌结构、防水透气性能、力学性能和辐射降温性能进行表征与分析,以期开发新型可降解且具备环境适应性的PLA地膜提供借鉴和实施案例。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA切片:6252D,熔点176 °C,相对分子质量为 1.0×10^5 ,密度为1.24 g/cm³,熔体流动速率为21.3 g/10 min (210 °C, 2.16 kg),美国Nature Work公司;

PDMS:QL-200 DM 50,熔点为-41 °C,密度为0.96 g/cm³,黏度温度系数为0.59,黄山市强力化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

熔喷实验系统:MB-300,苏州多臻新材料科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC25,美国TA公司;

旋转流变仪:MCR302,奥地利安东帕公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-IT200,日本电子株式会社;

离子溅射仪:SBC-12,北京中科科仪股份有限公司;

高精度电子天平:BK-303G,东莞怡雪电子有限

公司;

织物厚度仪:YG141,常州市双固顿达机电科技有限公司;

全自动透气量仪:YG416E-Ⅲ,宁波纺织仪器厂;

水蒸气透过率测试仪:W3-031,济南兰光机电科技有限公司;

整体倾斜型接触角测试仪:SDC-350,东莞市晟鼎精密仪器有限公司虎门分公司;

全自动静水压测试仪器:YG825G,宁波大禾仪器有限公司;

紫外可见分光光度仪:Color i5,美国X-rite公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700,美国Thermo Fisher Scientific公司;

太阳能功率表:TES1333R,中国台湾泰仕电子工业股份有限公司;

恒温电热板:NBH-S,苏州九联科技有限公司;

织物力学性能综合试验机:YG026MD,温州方圆仪器有限公司;

顶破强力机:YG026MD-250,温州方圆仪器有限公司。

1.3 PLA/PDMS超细纤维地膜制备

图1为PLA/PDMS超细纤维地膜熔喷制备工艺示意图。PLA与PDMS分别按照99.5/0.5,99.0/1.0,98.5/1.5,98.0/2.0,97.5/2.5的质量比混合均匀后送入料斗,在螺杆挤出机中软化并熔融为共混熔体。共混熔体随后在计量泵作用下经熔喷模头以熔体细流喷射而出,并在两侧高速热气流的牵伸作用下细化成纤,然后沉积在接收网帘上形成PLA/PDMS超细纤维网。超细纤维网在接收网帘与接收辊筒之间受牵伸张力作用而形成具有一定定向结构的PLA/PDMS超细纤维地膜。熔喷工艺的主要参数如下:接收距离(DCD)为9,12,15,18,21 cm;模头温

度为230℃,风压对应频率为40 Hz,计量泵转速对应频率为3 Hz,牵伸比为1.8。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 结晶性能和流变性能测试

利用DSC仪测定PLA/PDMS共混物的结晶性能。测试条件为:在N₂氛围以30℃/min的升温速率加热聚合物样品到200℃,随后保持10 min消除热历史,最后以30℃/min的速率降温到30℃,再对样品以30℃/min的升温速率加热到200℃,获得二次升温曲线。

采用旋转流变仪对PLA/PDMS共混物熔体流变性能进行测试。测定在不同温度与不同PDMS含量下共混物的流变性能,剪切速率为0.1~400 s⁻¹,测试温度为235℃,取样规格为5 mg。

1.4.2 形貌结构表征

利用SEM观察PLA/PDMS超细纤维地膜样品表面与截面形态,观察前对样品进行喷金处理,加速电压为6 kV。使用Nano Measurer对SEM照片中的纤维直径进行测量。使用Image J程序对SEM照片上每个像素的结构张量进行计算,从而计算出局部方向属性,然后对其数据进行统计。

根据GB/T 24218.2-2009,采用织物厚度仪测量样品厚度,每组样品测试5次,取平均值。取样标准:样品上无明显瑕点与褶皱,裁取10块样品,每块样品面积不小于2 500 mm²。

使用圆形取样器,在每组样品上截取3块面积为100 cm²圆形样品,计算每个样品单位面积质量,以及平均值。按照式(1)和式(2)计算样品的孔隙率。

$$H = \left[1 - \frac{G}{\rho_f \times T} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\rho_f = \rho_{PLA} \times \omega_{PLA} + \rho_{PDMS} \times \omega_{PDMS} \quad (2)$$

式中: H 为孔隙率,单位%; G 为面密度,单位g/cm²; T 为材料厚度,单位mm; ρ_f 为纤维密度,单位g/cm³; ρ_{PLA} 为PLA的密度,其值为1.25 g/cm³; ρ_{PDMS} 为PDMS的密度,其值为0.93 g/cm³; ω_{PLA} 和 ω_{PDMS} 为PLA和PDMS的质量分数。

1.4.3 防水透气性能测试

根据GB/T 24218.15-2018,利用全自动透气量仪对样品进行透气率测试,每组样品测试5次,并取平均值。

根据GB/T 12704.1-2009,利用水蒸气透过率测试仪对样品进行透湿率测试,裁取面积为100 cm²

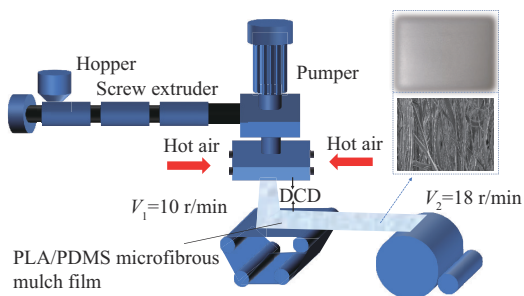


图1 地膜熔喷制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of melt-blown process of mulch films

样品,每组样品测试5次,并取平均值。

根据DB44/T 1872-2016,利用整体倾斜型接触角测试仪对样品进行接触角测试,裁取2 cm×6 cm的样品,滴5处液滴,每组样品测试5次,测试接触角并取平均值。

根据GB/T 4744-2013,利用全自动静水压测试仪器对样品进行静水压测试,试验面积为100 cm²,每组样品测试5次,并取平均值。

1.4.4 辐射降温能力测试

在样品上覆盖一层聚乙烯薄膜用于抑制热对流与热传导,并将测试样品放在无盖的PP泡沫箱子上,利用多路温度测试仪对泡沫箱子内环境进行检测,通过环境温度的变化与高低来表征材料的辐射降温能力。

利用紫外可见分光光度仪对样品反射率进行测试。

采用FTIR仪测试样品红外光谱曲线,并配合积分球配件测试样品在波长5 μm以下红外波段的透过率和反射率,然后利用样品反射率和透过率计算其发射率。

采用太阳能功率表测试太阳光辐照强度,用于对应材料覆盖下泡沫箱子内环境温度的变化趋势。

1.4.5 力学性能测试

根据GB/T 24218.3-2010,利用织物力学性能综合试验机对样品纵、横方向进行拉伸断裂强力测试,样品规格为5 cm×10 cm和5 cm×20 cm,夹持距离为10 cm,每组样品测试5次,并取平均值。

根据GB/T 24218.5-2016,利用顶破强力测试仪对样品进行顶破强力测试,取样面积为100 cm²,每组样品测试5次,并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA/PDMS共混物结晶性能与流变性能

图2为PLA/PDMS共混物的二次升温曲线和降温曲线,相应的DSC热力学数据列于表1(改变PDMS含量时,DCD固定为15 cm,下同)。从图2a和表1可以看出,PDMS质量分数为0.5%时,PLA/PDMS共混物在58.90 °C和157.14 °C附近分别出现一个放热峰和吸热峰,对应的温度代表共混物冷结晶温度(T_{cc})和熔融温度(T_m)。随着PDMS质量分数从0.5%增加到2.5%,PLA/PDMS共混物冷结晶温度从58.90 °C降至50.51 °C,熔融温度从157.14 °C降低至155.12 °C。说明PLA与PDMS共混后在加热

过程中PLA分子更容易克服分子间作用力而熔融,同样在升温过程中PLA分子链更容易重排,这表明PDMS混入可促进PLA冷结晶且有利于PLA大分子链段的移动,PDMS分子链使PLA分子之间距离增大,削弱了PLA分子间相互作用力,使PLA冷结晶温度降低^[19-20]。同时PLA本身脆且硬,混入PDMS使PLA分子间作用力减弱,PLA分子链更容易运动,可以改善地膜的柔韧性。从图2b和表1可以看出,PDMS质量分数为0.5%时,PLA/PDMS共混物在65 °C左右时发生玻璃化转变,随着PDMS含量不断增大,玻璃化转变温度(T_g)有所下降。当PDMS质量分数从0.5%达到2.5%时,PLA/PDMS共混物的玻璃化转变温度从65.01 °C降至61.01 °C,这是因为PDMS的加入使分子链段的柔性提升,共混体系能在较低温度下实现玻璃化转变^[21]。

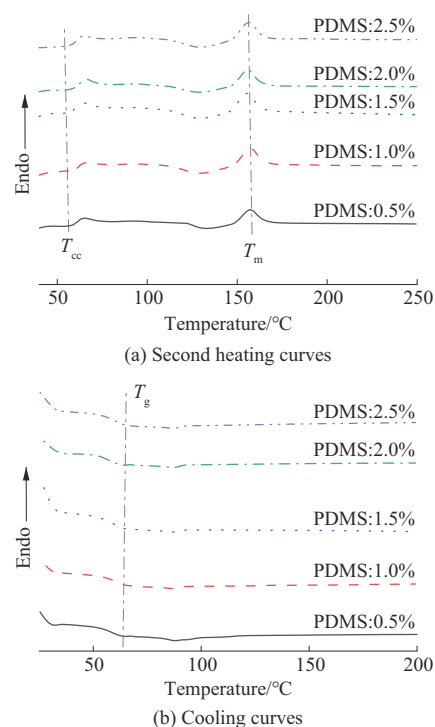


图2 PLA/PDMS共混物的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PLA/PDMS blends

表1 PLA/PDMS共混物DSC热力学数据

Tab. 1 DSC thermodynamic data of PLA/PDMS blends

Mass fraction of PDMS/%	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
0.5	58.90	157.14	65.01
1.0	56.81	157.09	63.03
1.5	54.72	156.23	63.02
2.0	52.62	155.36	62.99
2.5	50.51	155.12	61.01

Notes: T_{cc} is cold crystallization temperature; T_m is melting temperature; T_g is glass transition temperature.

图3为PLA/PDMS共混物熔体流变曲线。从图3a可以看出,随着剪切速率提高,PLA/PDMS共混物黏度降低,呈现明显的剪切变稀行为。对比添加PDMS较少的共混物熔体,PDMS含量较高的共混物表现出更低的表观黏度。随着PDMS含量不断增大,共混物熔体在不同剪切速率下黏度降低,当PDMS质量分数达到2.5%时,共混物熔体在不同剪切速率下都具备较低的黏度,当剪切速率为 400 s^{-1} 时,黏度降低到 $73.73\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。这是因为PDMS分子链柔性高,混入后降低PLA分子链之间作用力,降低共混物黏度,从而改善PLA的可纺性,得到直径更小的纤维。图3b为PDMS质量分数为1.5%时的共混物熔体流变曲线,PLA/PDMS共混物在越高温下表现出越低的黏度,当温度为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着剪切速率升高熔体黏度降低幅度最为明显,这是因为在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分子链段具有较高的运动能力,剪切速率带来的影响比较小,而在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分子链段运动能力受到限制,此时剪切速率可以有效地使分子链取向,从而使黏度降低得更加明显。

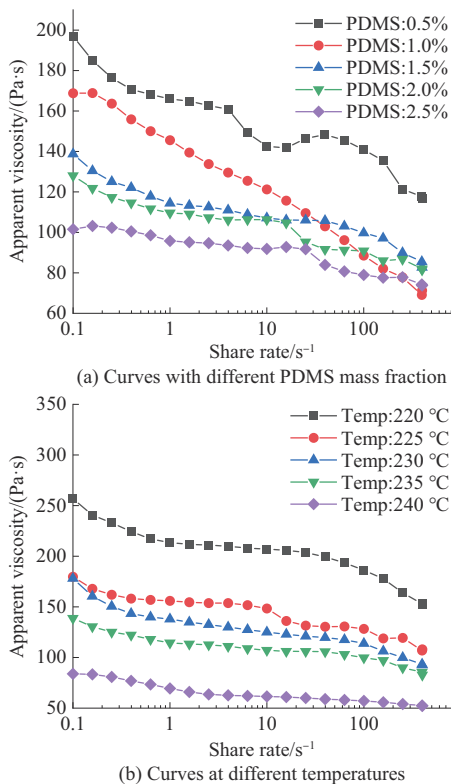
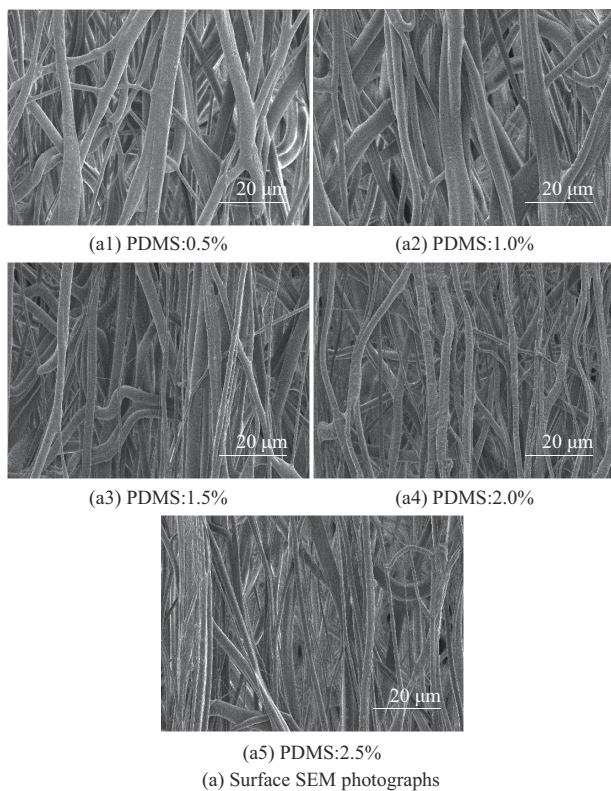


图3 PLA/PDMS共混物的熔体流变曲线

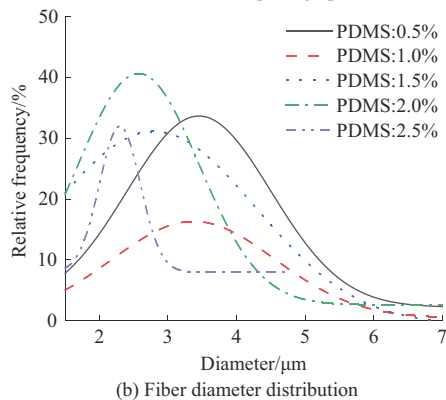
Fig. 3 Rheological curves of PLA/PDMS blend melts

2.2 PLA/PDMS超细纤维地膜形貌结构

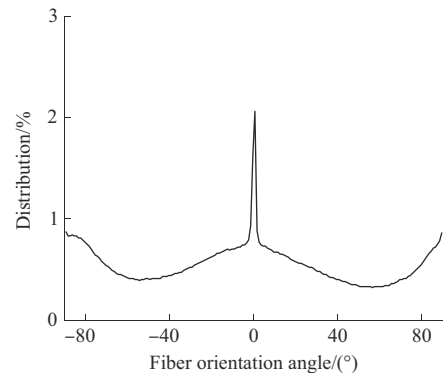
图4为PLA/PDMS超细纤维地膜表面SEM照片、纤维直径分布曲线和纤维取向分布曲线。从图



(a) Surface SEM photographs



(b) Fiber diameter distribution



(c) Fiber orientation angle distribution (PDMS mass fraction: 1.5%)

图4 PLA/PDMS超细纤维地膜表面SEM照片、直径分布及取向角分布

Fig. 4 Surface SEM photographs, fiber diameter distribution and fiber orientation angle distribution of PLA/PDMS microfibrous mulch films

4a可以看出,PLA/PDMS超细纤维地膜具备典型的超细纤维结构,纤维直径小,并且纤维之间相互黏

结,纤维表面光滑均匀,且当PDMS质量分数增加到2.5%时,纤维直径明显变细。从图4b可以看出,PLA/PDMS超细纤维地膜直径分布在2~7 μm ,并且呈正态分布。PLA/PDMS超细纤维直径随PDMS含量增加而降低,PDMS质量分数从0.5%增大到2.5%,纤维平均直径从3.92 μm 降低至2.63 μm 。造成该现象的原因是,PDMS为小分子聚合物,使PLA/PDMS共混物熔体黏度降低,熔体可以更有效地受到气流的牵伸,因此样品纤维直径降低。从图4c可以看出,当PDMS质量分数为1.5%且DCD为15 cm时,样品纤维取向角在 $-100^\circ\sim 100^\circ$ 间无规则分布,且纤维取向角在 $-20^\circ\sim 20^\circ$ 集中分布,这是因为PLA分子链刚性较强,易于在拉伸中取向而呈现出沿网帘方向取向分布的特征。PDMS含量增加,材料纤维直径减小,且受到气流牵伸影响,PLA/PDMS超细纤维取向度提高,这有利于提高地膜的力学性能,增强其柔韧性。

图5为不同DCD下PLA/PDMS超细纤维地膜截面SEM照片、厚度和孔隙率。从图5a可以观察到,样品在厚度方向上呈现许多不规则孔洞,随着DCD不断增大,纤维结构变得更加蓬松,同时出现更多较细的纤维。从图5b可以看到,当DCD为9 cm时,样品平均厚度为0.44 mm,孔隙率为79.73%。当DCD增大至21 cm时,样品厚度为0.58 mm,孔隙率为92.40%,其中厚度提升31.82%,孔隙率提升12.67%。这是因为随着DCD增大,熔体细流受到更长时间的牵伸和冷却,纤维堆积在接收网帘形成更加松散的纤维网,且纤维之间的缠结点减少,因此样品拥有更大的厚度和更高的孔隙率。

2.3 PLA/PDMS超细纤维地膜防水透气性能

图6为PLA/PDMS共混物的FTIR谱图与超细纤维地膜液体附着图。从图6a可以观察到,在1 095, 1 180, 1 380, 1 450, 1 750 cm^{-1} 附近有明显吸收峰,其中1 095 cm^{-1} 和1 180 cm^{-1} 分别对应Si—O键和C—O键,1 380 cm^{-1} 和1 450 cm^{-1} 反映甲基的存在,1 750 cm^{-1} 对应C=O键的伸缩振动峰^[22]。以上特征峰代表共混物中有甲基(—CH₃)、酯基(—COO—)和硅氧键(Si—O),其中甲基具备疏水性。从图6b可以看出,各种液滴在样品表面都没有渗透和润湿现象,从而更加直观地看出PLA/PDMS超细纤维地膜的疏水性。

图7为不同PDMS含量下PLA/PDMS超细纤维

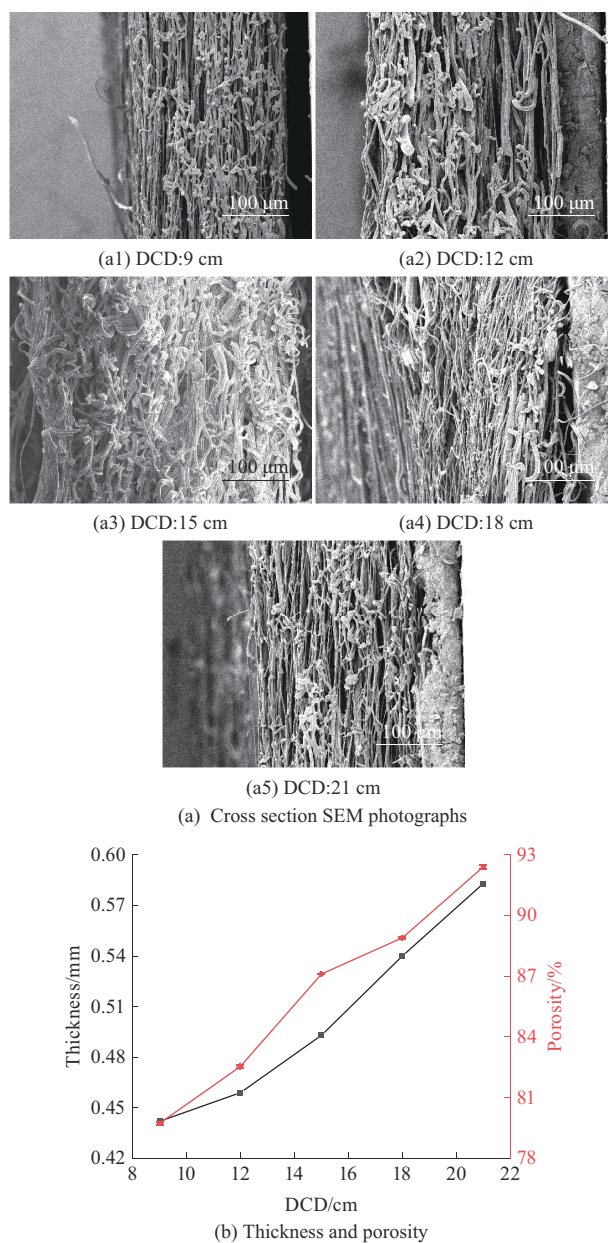
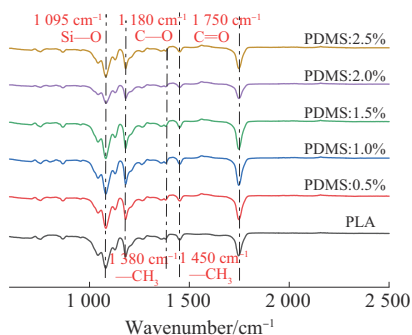


图5 不同DCD下PLA/PDMS超细纤维地膜截面SEM照片、厚度及孔隙率

Fig. 5 Cross section SEM photographs, thickness and porosity of PLA/PDMS microfibrous mulch films with different DCD

地膜的水接触角。从图7a可以看出,当PDMS质量分数为0.5%时,PLA/PDMS超细纤维地膜与PLA地膜的接触角基本一致,随着PDMS含量增加,PLA/PDMS超细纤维地膜横、纵向接触角逐渐提升,当PDMS质量分数从0%增加到2.5%时,PLA/PDMS超细纤维地膜横向(CD)、纵向(MD)接触角分别从130.99°和122.56°提高到145.61°和142.33°。此时地膜展现出超疏水性,这是因为PLA/PDMS共混物中含有甲基疏水性官能团,PDMS混入使得共

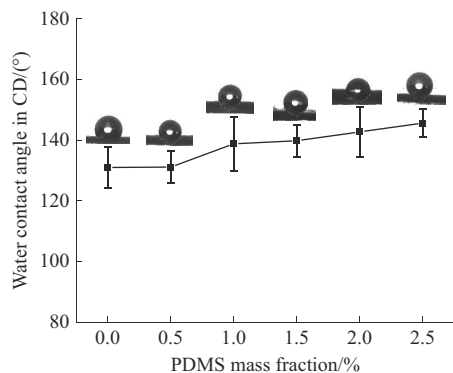


(a) FTIR spectra of PLA/PDMS blends

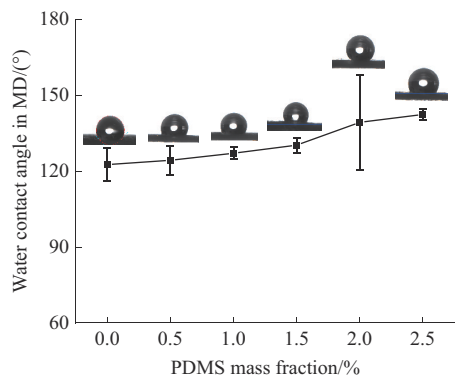


(b) Liquid adhesion of microfibrillar mulch film

图6 PLA/PDMS共混物FTIR谱图与超细纤维地膜液体附着图
Fig. 6 FTIR spectra of PLA/PDMS blends and liquid adhesion image of microfibrillar mulch film



(a) Water contact angle in cross direction (CD)



(b) Water contact angle in machine direction (MD)

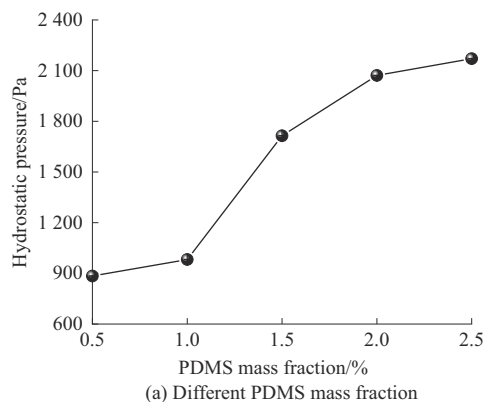
图7 PLA/PDMS超细纤维地膜的水接触角

Fig. 7 Water contact angle of PLA/PDMS microfibrillar mulch films

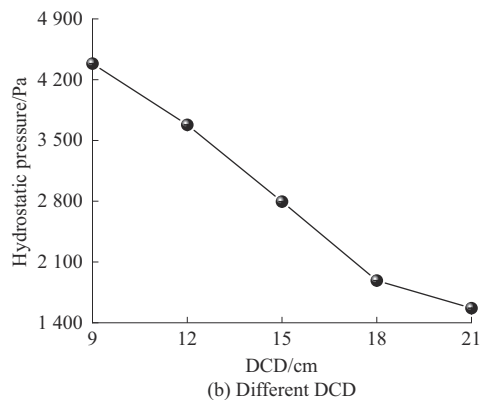
混体系的甲基含量提高,因此PLA/PDMS超细纤维表面能降低,从而提高了地膜疏水性。

图8为PLA/PDMS超细纤维地膜的静水压。从图8a可以看出,随着PDMS质量分数从0.5%增加到

2.5%,样品的静水压从884.33 Pa提升到2 170.67 Pa。这是因为PDMS本身具有良好的疏水性^[23],同时超细纤维致密堆积和排布使得PLA/PDMS超细纤维有较高的静水压。从图8b可以看出,随着DCD不断增大,样品静水压出现明显降低,这是因为DCD增大导致纤维受到更长时间拉伸,从SEM照片可以看出样品结构更加松散,导致平均孔径增大,进而降低了PLA/PDMS超细纤维地膜的静水压。



(a) Different PDMS mass fraction



(b) Different DCD

图8 PLA/PDMS超细纤维地膜的静水压

Fig. 8 Hydrostatic pressure of PLA/PDMS microfibrillar mulch films

图9为PLA/PDMS超细纤维地膜的透气率与透湿率。从图9a可以看出,混入PDMS后,地膜的透气性能起初略有降低,但随着PDMS质量分数增加到2.5%,样品的透气率显著提高,达到219.42 mm/s。其原因可能是PDMS混入提高PLA/PDMS共混物熔体流动性,在熔喷过程中熔融共混物更容易受到牵伸,因此纤维更细,从而形成更多孔隙。而透湿率变化规律与透气率相反,随着PDMS含量增加,地膜的透湿率从2 134.20 g/(m²·24 h)降低到1 897.25 g/(m²·24 h)。这是因为PDMS本身具备疏水性,PDMS混入会使地膜表面能降低,使地膜的透湿率降低。从图9b可以看出,随着DCD从9 cm逐渐增加到21 cm,样品透气率从68.17 mm/s逐渐上

升到 229.60 mm/s, 透气率明显提高, 透湿率也从 1 807.74 g/(m²·24 h) 提升到 2 065.53 g/(m²·24 h)。其原因可能是 DCD 增加导致非织造布致密性降低, 结构更加蓬松, 纤维排布更加分散, 从而使地膜内部孔隙变大, 透气率和透湿率逐渐升高。

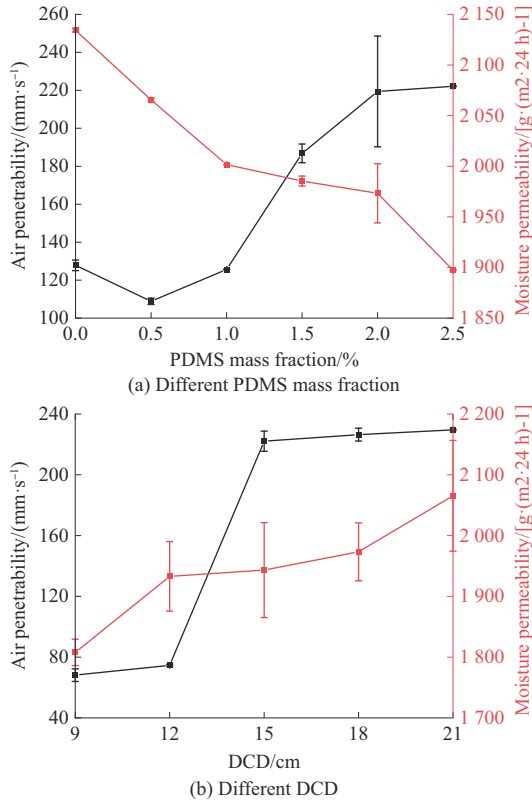


图9 PLA/PDMS超细纤维地膜的透气率与透湿率

Fig. 9 Air permeability and moisture permeability of PLA/PDMS microfibrous mulch films

图 10 为 PLA/PDMS 超细纤维地膜防污性能试验实物图, 在样品上放置一些泥土, 模拟地膜的使用

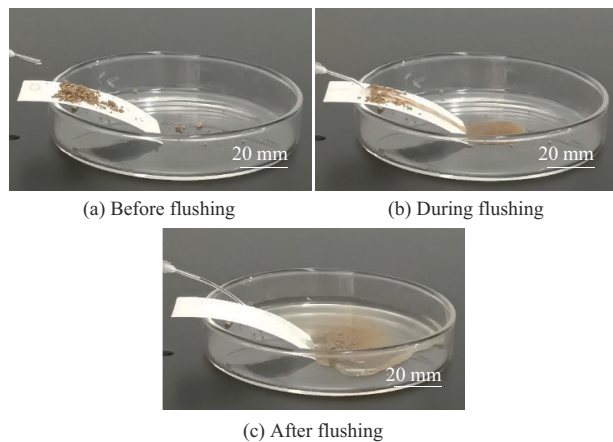


图 10 PLA/PDMS超细纤维地膜防污性能试验

Fig. 10 Antifouling performance test of PLA/PDMS microfibrous mulch film

用环境, 随后用细水流冲洗样品表面。从图 10 可以看出, 样品表面泥土被水流冲掉, 冲洗过后样品表面无明显残留泥土, 可见 PLA/PDMS 超细纤维地膜具有良好的防污性能。良好的防污性能有利于降低 PLA/PDMS 超细纤维地膜的使用成本, 减少资源浪费, 同时也拓展了其应用领域。

2.4 PLA/PDMS超细纤维地膜力学性能测试

图 11 为 PLA/PDMS 超细纤维地膜纵横向断裂强力-位移曲线。从图 11a 可以看出, 混入 PDMS 后地膜的力学性能提高, 随着 PDMS 质量分数从 0% 增加到 2.5%, PLA/PDMS 超细纤维地膜的横向断裂强力不断提高, 从 3.19 N 增大至 7.82 N, 提高 145.14%。从图 11b 可以看出, 纵向方向上混入 PDMS 后断裂强力起初略有降低, 但随着 PDMS 质量分数从 0% 提高到 2.5%, 地膜的纵向断裂强力从 21.76 N 增大至 50.32 N, 增大幅度达到 130.83%。这是因为 PDMS 降低 PLA/PDMS 共混物熔体黏度, 使熔体在受到气流牵伸成纤维时具备更小更均匀的直径, 从而改善地膜的力学性能, 同时 PDMS 混入促进 PLA 分子链段的移动, 使 PLA 分子链更容易伸展, 因此 PLA/PDMS 超细纤维地膜拥有更好的力学性能。

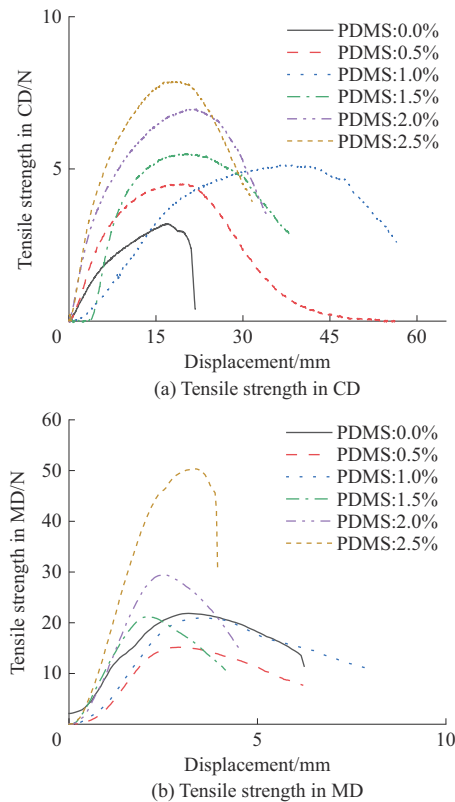


图 11 PLA/PDMS超细纤维地膜断裂强力-位移曲线

Fig. 11 Tensile strength-displacement curves of PLA/PDMS microfibrous mulch films

图12为PLA/PDMS超细纤维地膜的顶破强力-位移曲线(由于测试仪器夹具与顶杆之间有一定距离,因此图中横坐标原点不是从0开始)。从图12可以看出,当PDMS质量分数为0.5%时,地膜的顶破强力几乎没有变化,但随着PDMS质量分数从0%增大到2.5%,地膜的顶破强力也逐渐增大,地膜的顶破强力从16.40 N升高到30.33 N(提高了84.94%)。这是因为PDMS混入改善了PLA/PDMS共混物的流动性,使样品在成型过程中纤维更容易抱合和形成缠结点,纤维网更加紧密,因此样品的顶破强力得到提升。

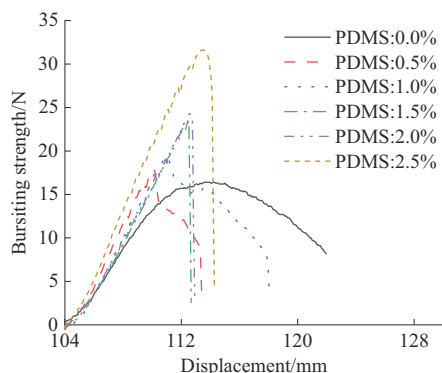


图12 PLA/PDMS超细纤维地膜的顶破强力-位移曲线

Fig. 12 Bursting strength-displacement curves of PLA/PDMS microfibrinous mulch films

2.5 PLA/PDMS超细纤维地膜辐射降温户外应用测试

图13为PLA/PDMS超细纤维地膜的发射率和反射率。从图13a可以看出,随着PDMS含量增加PLA/PDMS超细纤维地膜在不同波长下发射率变化不大,且均在波长达到1700 nm左右时,样品发射率达到最高(约98.12%)。从图13b可以看出,当PDMS质量分数为1.5%时,样品反射率最低,PDMS质量分数为2.5%时反射率达到最大,其他质量分数下变化不大,当PDMS质量分数达到2.5%时,样品对波长在700 nm以上的光反射率达到最大(90.84%)。这是因为PDMS降低PLA/PDMS共混物的黏度,从而减小PLA/PDMS超细纤维地膜的纤维直径,更细的纤维对光线的反射能力增强,因此样品表现出更高的反射率。

图14为PLA/PDMS超细纤维地膜的辐射降温性能测试结果(包括图14a和图14b的温度-时间曲线及图14c的太阳辐照度曲线)。地膜与其他测试样品的规格见表2。从图14a可以看出,对比其他原料的样品,PLA/PDMS超细纤维地膜可以明显降低密

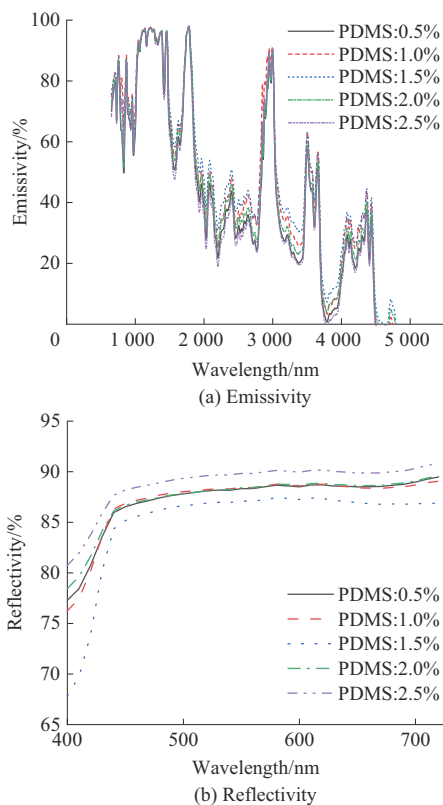


图13 PLA/PDMS超细纤维地膜的发射率和反射率

Fig. 13 Emissivity and reflectivity of PLA/PDMS microfibrinous mulch films

闭空间的温度。由图14c可知,太阳辐照度在9:00–10:23时间段内整体呈上升趋势,并在11:41时太阳辐照度达到最大,结合图14a对比其他原材料,PLA/PDMS超细纤维地膜表现出一定的降温效果,与PP非织造布的测试温度的温差最高达到2.7 °C。随着太阳辐照度在13:09达到最大值,PLA/PDMS超细纤维地膜依旧表现出降温效果,测试空间内环境温差最高达到3.1 °C。之后太阳辐照度再次在14:55时达到最大值,为586.4 W/m²,对比不同原材料测试温度-时间曲线中13:10–14:54时间段,可以看出此时段PLA/PDMS超细纤维地膜降温效果最好,测试空间内环境温差最高可达到6.6 °C。由图14b可以看出,不同PDMS含量的地膜温度-时间曲线变化规律与图14a的曲线规律相似。随着PDMS质量分数从0.5%增加到2.5%,PLA/PDMS超细纤维地膜表现出更加出色的辐射降温性能,并在时间达到14:50时出现最大温差,测试空间内环境温差最高可达到7.4 °C,此时太阳辐照度为450.0 W/m²。上述测试说明PLA/PDMS超细纤维地膜具备优异的辐射降温性能,且随着PDMS含量提高,地膜辐射降温能力也不断升高。

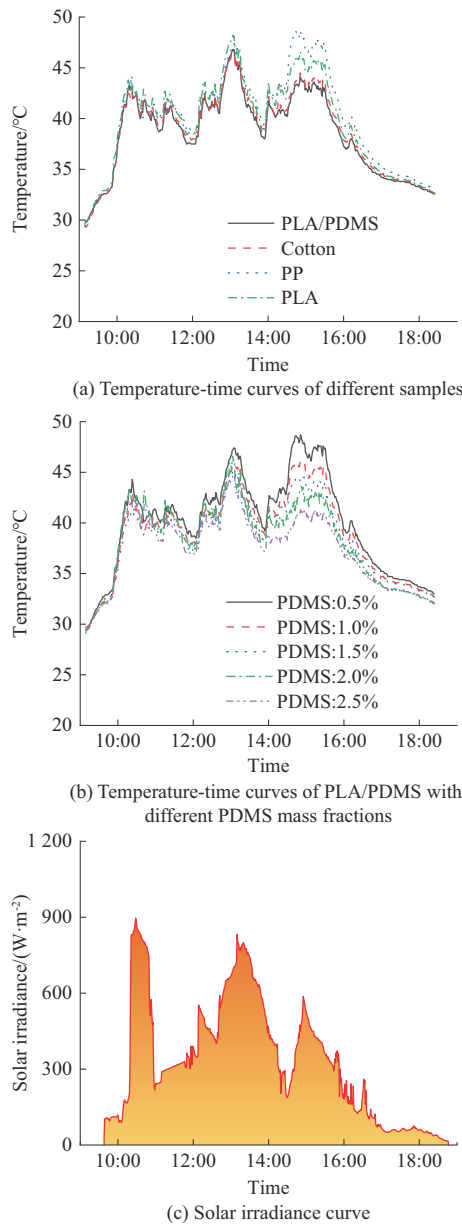


图 14 PLA/PDMS 超细纤维地膜的辐射降温性能测试结果

Fig. 14 Radiation cooling performance test results of PLA/PDMS microfibrillar mulch films

表 2 辐射降温性能测试样品规格

Tab. 2 Specification of samples for radiation cooling performance test

Samples	Thickness/mm	Area density/(g·m ⁻²)
PLA/PDMS	0.49	54.97
Cotton	0.33	151.60
PP	0.54	52.52
PLA	0.56	56.84

Note: Mass fraction of PDMS in PLA/PDMS sample is 1.5%.

图 15 为 PLA/PDMS 超细纤维地膜户外应用展示图(PDMS 质量分数为 1.5%)。从图 15a 和图 15b 可以看出,不同 PDMS 含量下 PLA/PDMS 超细纤维地膜在热台上的热成像,热辐射能力强的地膜可以

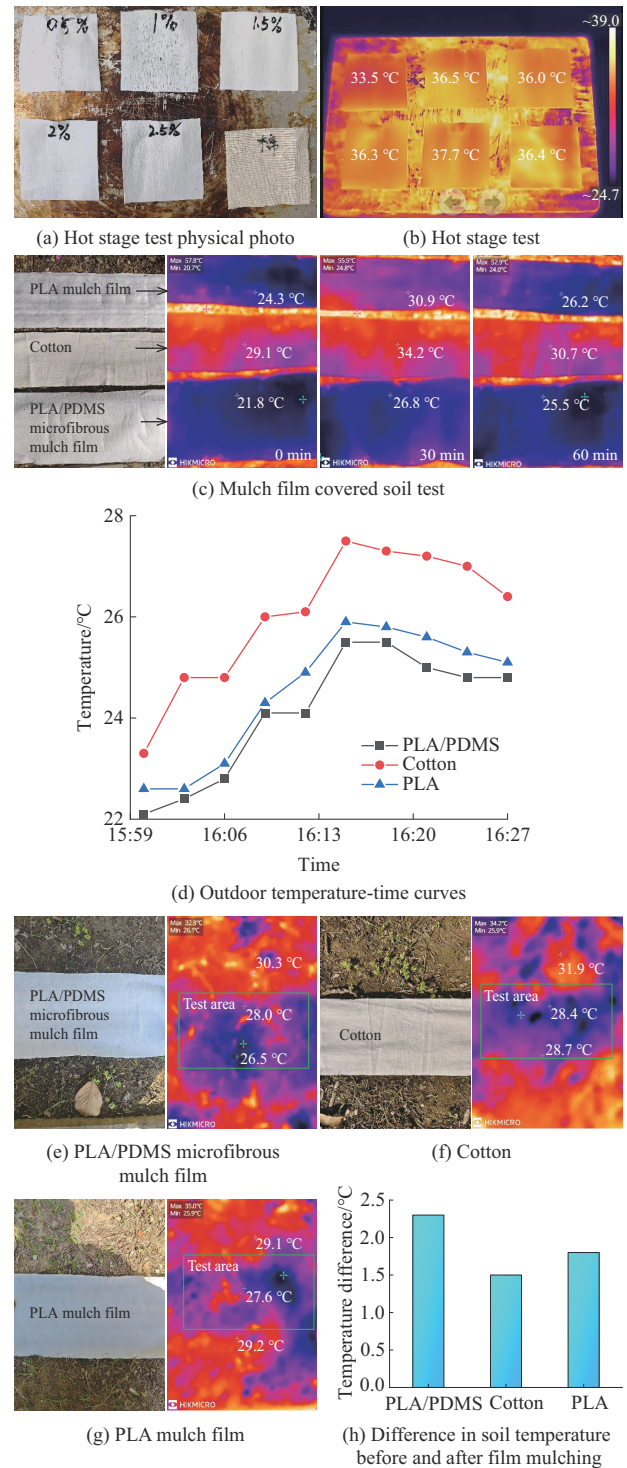


图 15 PLA/PDMS 超细纤维地膜户外应用展示

Fig. 15 Outdoor application of PLA/PDMS microfibrillar mulch film 将热台热量有效发射出去,热成像图呈明亮的颜色。PDMS 含量越高,样品热发射能力越好。图 15c 为 3 种不同原料的地膜在草地上的红外图像,可以看出 PLA/PDMS 超细纤维地膜表面温度低于另外两种样品,具备更加优良的辐射降温性能。由图 15d 可以更直观地看出不同原料材料在户外应用时

温度变化规律,在环境温度为26℃且户外开放无遮蔽的条件下,PLA/PDMS超细纤维地膜在光照下温度更低,且降温速度更快,对比棉机织布,PLA/PDMS超细纤维地膜可实现1.6℃的辐射降温效果。从图15e~图15h可以看出,在样品覆盖3h后,PLA/PDMS超细纤维地膜所覆盖的地面降温效果最明显,地面覆盖前后温度差达到2.3℃,可以直观地看出PLA/PDMS超细纤维地膜对土壤温度的降低效果。在高温天气下,PLA/PDMS超细纤维地膜可以更好地降低地温,减少土壤水分蒸发,有利于秧苗的生长,同时降低用水成本。

3 结论

采用PDMS共混改性PLA的方法,利用熔喷原位牵伸工艺制备了PLA/PDMS超细纤维地膜,分析了不同PDMS含量和DCD下PLA/PDMS超细纤维的结晶和流变性能、形貌结构、防水透气、力学性能和辐射降温性能作用规律,得到如下结论。

(1) PLA结晶性能较差,PDMS混入有利于促进PLA分子链移动能力,降低熔体黏度改善其可纺性,PLA/PDMS共混物冷结晶温度从67.23℃降至65.15℃,熔融温度从157.14℃降低至155.12℃。

(2) PDMS质量分数从0.5%增加到2.5%,纤维平均直径从3.92 μm降至2.63 μm,纤维取向角在-20°~20°集中分布。随着DCD从9 cm增大至21 cm,孔隙率从79.73%增大到92.40%,厚度从0.44 mm提高到0.58 mm,样品结构更加蓬松。

(3) PDMS质量分数增加到2.5%时,PLA/PDMS超细纤维地膜的横向接触角增大到154.60°,静水压提升到2170.67 Pa,当DCD为21 cm时,透气率增大到229.60 mm/s。地膜的防水透气性能得到改善。PDMS质量分数增加到2.5%时,地膜的横向断裂强力增大至7.82 N,纵向断裂强力增大至50.32 N,顶破强力升高到30.33 N,良好的力学性能保证了其环境适应能力。

(4) PDMS质量分数为2.5%时,PLA/PDMS超细纤维地膜具有更高的热发射能力,在450.0 W/m²的太阳辐照度测试环境下,样品最大可实现7.4℃的辐射降温效果,在户外可降低地温2.3℃,从而降低土壤水分蒸发,保持土壤湿度。

参考文献

[1] WANG Kuaishun, TOU Jin, WANG Bei, et al. Evolution of hotspots and research trends in agricultural mulch film research: A bibliometric review[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2024,

12. DOI:10.3389/FENV.2024.1394808.

[2] ZHAO H B, LIU G F, DOU Y X, et al. Plastic mulch increases dryland wheat yield and water-use productivity, while straw mulch increases soil water storage[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2024, 23(9): 3174–3185.

[3] ZHENG J, FAN J L, ZHOU M H, et al. Ridge-furrow plastic film mulching enhances grain yield and yield stability of rainfed maize by improving resources capture and use efficiency in a semi-humid drought-prone region[J]. *Agricultural Water Management*, 2022, 269. DOI:10.1016/J.AGWAT.2022.107654.

[4] XIONG L, LI Z J, SHAH F, et al. Biodegradable mulch film enhances the environmental sustainability compared with traditional polyethylene film from multidimensional perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492. DOI:10.1016/J.CEJ.2024.152219.

[5] NASER A Z, DEIAB I, DARRAS B M. Poly (lactic acid)(PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(28): 17151–17196.

[6] KOCZON P, BARTYZEL B, IULIANO A, et al. Chemical structures, properties, and applications of selected crude oil-based and bio-based polymers[J]. *Polymers*, 2022, 14(24). DOI:10.3390/POLYM14245551.

[7] 曹晓庆,李璐,张锋伟,等. 五种常见可降解地膜的研究应用现状和展望[J]. *核农学报*, 2023, 37(5): 1076–1087.

CAO Xiaoqing, LI Lu, ZHANG Fengwei, et al. Research and application status and prospects of five common degradable mulch films [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2023, 37(5): 1076–1087.

[8] 王欣悦,丁伟,金玉顺,等. 生物质强韧化改性聚乳酸基复合材料的研究进展[J/OL]. *精细化工*, 2024: 1–15[2024-12-05]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240472>.

WANG Xinyue, DING Wei, JIN Yushun, et al. Research progress of biomass toughened modified polylactic acid matrix composites[J/OL]. *Fine chemicals*, 2024: 1–15[2024-12-05]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240472>.

[9] TEIXEIRA S, EBLAGON K M, MIRANDA F, et al. Towards controlled degradation of poly(lactic) acid in technical applications[J]. *C-Journal of Carbon Research*, 2021, 7(2). DOI:10.3390/C7020042.

[10] 曹亚奇,胡素佩,孙俪文,等. 铌改性医用温敏性聚乳酸基聚氨酯弹性体[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(8): 64–71.

CAO Yaqi, HU Supai, SUN Liwen, et al. Niobium modified medical temperature-sensitive polylactic acid based polyurethane elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(8): 64–71.

[11] MORE N, AVHAD M, UTEKAR S, et al. Polylactic acid (PLA) membrane-significance, synthesis, and applications: A review[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(2): 1117–1153.

- [12] ZOU W, HUANG J T, SU J T, et al. Review on modification of poly (lactic acid) in physical and mechanical properties[J]. *ES Food & Agroforestry*, 2021, 6:3–11.
- [13] 张佰城, 郑雨欣, 许珂, 等. PLA/PBAT 复合材料增容增塑的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(12):165–169.
- ZHANG Baicheng, ZHENG Yuxin, XU Ke, et al. Research progress on compatibilization and plasticization of PLA/PBAT composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(12):165–169.
- [14] 郭波, 杨振兴, 何文清, 等. 生物可降解地膜的应用效果及存在问题[J]. *中国农业气象*, 2023, 44(11):977–994.
- GUO Bo, YANG Zhenxing, HE Wenqing, et al. Application effectiveness and problems of biodegradable mulch[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2023, 44(11):977–994.
- [15] AVERSA C, BARLETTA M, CAPIELLO G, et al. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly (lactic acid) PLA blends:A state-of-art review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 173. DOI:10.1016/J. EURPOLYMJ.2022.111304.
- [16] CHEN Xiaojie, ZHANG Ruanquan, MAO Yixuan, et al. Development of a toughened and antibacterial Poly(lactide acid) (PLA) with preserved strength by elemental sulfur-based bio-renewable dynamically crosslinked elastomers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467. DOI:10.1016/J. CEJ.2023.143419.
- [17] 肖湘莲, 雷雅芳, 游琳, 等. 无机粉体填充 PBAT/PBS/PLA 共混薄膜的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(11):21–26.
- XIAO Xianglian, LEI Yafang, YOU Lin, et al. Preparation and properties of inorganic powder filled PBAT/PBS/PLA blend films [J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(11):21–26.
- [18] ARIATI R, SALES F, SOUZA A, et al. Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications:A review[J]. *Polymers*, 2021, 13(23). DOI:10.3390/POLYM13234258.
- [19] SHI Wenying, CHEN Zhize. Mechanical, rheological, and crystallinity properties of polylactic acid/polyethylene glycol - polydimethylsiloxane copolymer blends by melt blending[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 140(4). DOI:10.1002/APP.53346.
- [20] ZHANG X, YANG B, FAN B M, et al. Enhanced nonisothermal crystallization and heat resistance of poly(-lactic acid) by D-Sorbitol as a homogeneous nucleating agent[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(1):154–160.
- [21] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, et al. Simultaneous impact modified and chain extended glass fiber reinforced poly (lactic acid) composites: Mechanical, thermal, crystallization, and dynamic mechanical performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(5). DOI:10.1002/app.49752.
- [22] RIBA-ROGER J, CANTERO R, GARCÍA-MASABET V, et al. Multivariate identification of extruded PLA samples from the infrared spectrum[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(3): 1 269–1 279.
- [23] INÊS M, ANDREWS S, PAULO S, et al. Properties and applications of PDMS for biomedical engineering:A review[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2021, 13(1). DOI:10.3390/JFB13010002.