

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.011

聚乳酸/聚烯烃弹性体共混体系的发泡行为

徐远^{1,2}, 邵玮玮², 吴王坚^{1,2}, 曾谛^{1,2}, 庞永艳², 郑文革²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所高分子与复合材料实验室, 浙江宁波 315201)

摘要: 为研究聚乳酸(PLA)共混体系的界面相互作用对发泡材料泡孔结构的影响,选择聚烯烃弹性体(POE)和马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)分别与 PLA 共混,制备 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混物,然后利用釜压发泡,制备共混体系发泡材料。首先,利用扫描电子显微镜(SEM)观察了 POE 和 POE-g-MAH 在 PLA 中的分散情况;然后,利用旋转流变仪研究了 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系的流变行为;最后,利用 SEM 研究了 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的泡孔结构,通过测试样品发泡前后的密度计算了膨胀倍率,并探讨了界面相互作用对泡孔结构的影响。结果显示,随着弹性体含量增加,POE 和 POE-g-MAH 的相区尺寸都随之增大,后者的相区尺寸较小;POE 和 POE-g-MAH 含量增加,体系的复数黏度和储能模量也都增大,由于后者与 PLA 的界面相互作用更强,因此其体系复数黏度和储能模量增大得更显著;当弹性体质量分数为 10% 和 20% 时,POE 的加入可增强体系的气泡异相成核,因此形成的泡孔尺寸较小,而 POE-g-MAH 的加入有利于泡孔生长,因此形成的泡孔尺寸较大;在 90 °C 发泡后,PLA/POE-g-MAH10 和 PLA/POE-g-MAH20 发泡材料的膨胀倍率比 PLA/POE10 和 PLA/POE20 的更大。

关键词: 聚乳酸;聚烯烃弹性体;马来酸酐接枝聚烯烃弹性体;共混体系;发泡行为

中图分类号: TQ328.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0070-08

Foaming behavior of poly(lactic acid)/polyolefin elastomer blends

XU Yuan^{1,2}, SHAO Weiwei², WU Wangjian^{1,2}, ZENG Di^{1,2}, PANG Yongyan², ZHENG Wenge²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Laboratory of Polymers and Composites, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract : To study the effect of interfacial interaction of poly(lactic acid) (PLA) blends on cell structure, polyolefin elastomer (POE) and POE grafted with maleic anhydride (POE-g-MAH) were chosen to mix with PLA to prepare PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blends, and then the blend foams were prepared via batch foaming process. First, the dispersion of POE and POE-g-MAH in PLA were observed using scanning electron microscope (SEM). Then, the rheological behavior of PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blends were studied with rheometer. Last, the cell structure of PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blend foams were studied with SEM, the expansion ratio of the foams was obtained via measuring the density before and after foaming, and the effect of interfacial interaction on cell structure was discussed. The results show that with increase in elastomer content, the phase domains of POE and POE-g-MAH both increase, and the latter has smaller phase domains. With increase in POE and POE-g-MAH content, the complex viscosity and storage modulus of both blends increase. POE-g-MAH has stronger interfacial interaction with PLA, and resultantly, the complex viscosity and storage modulus of the blend increase more significantly. With elastomer content of 10% and 20%, the heterogeneous cell nucleation is enhanced for PLA blends with POE, and hence, the cell size is smaller. The cell growth is facilitated for PLA blends with POE-g-MAH, and hence, the cell size is larger. For foams prepared at 90 °C, PLA/POE-g-MAH10 and PLA/POE-g-MAH20 have larger expansion ratio than PLA/POE10 and PLA/POE20.

Keywords : poly(lactic acid) ; polyolefin elastomer ; polyolefin elastomer grafted with maleic anhydride ; blend ; foaming behavior

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52273047)

通信作者: 庞永艳, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事聚合物发泡、加工及结构-性能关系研究

收稿日期: 2024-04-22

引用格式: 徐远, 邵玮玮, 吴王坚, 等. 聚乳酸/聚烯烃弹性体共混体系的发泡行为[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 70-77.

XU Yuan, SHAO Weiwei, WU Wangjian, et al. Foaming behavior of poly(lactic acid)/polyolefin elastomer blends[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 70-77.

聚乳酸(PLA)又名聚丙交酯,是一种新型的生物基和生物降解高分子,源自可再生植物资源如玉米和甘蔗等,使用后在堆肥环境下,经微生物作用可完全分解为二氧化碳和水,不会对环境造成污染。同时,PLA具有优异的力学强度和良好的加工性,可通过注塑、吹塑和纺丝等工艺过程加工,制备成食品容器、薄膜、纺织品及各种配件或部件等,因此在包装、医疗卫生、纺织、电子电器和汽车等领域具有广泛的应用。近些年来,由于在一次性餐具及其他领域大量使用的不可降解的泡沫塑料对环境和生态造成了极大压力,PLA发泡材料因可生物降解性,迎来了重要的发展机遇^[1-3]。

泡孔结构是决定聚合物发泡材料物理性能并最终决定其应用场景的关键因素。对于聚合物发泡而言,泡孔结构调控是制备开发高性能聚合物发泡材料,并拓展其应用领域的重要课题。然而,PLA结晶速率慢、熔体强度低,严重影响发泡材料的制备开发及应用。通常需要改善PLA的熔体强度或增大气泡成核来改善其发泡,主要的改性方法包括使用扩链剂制备长支链的PLA^[2]、引入其他聚合物在加工过程中形成物理交联网络^[3-5]、添加纳米粒子^[6]及调控体系的结晶^[7-9]等。Wang等^[2]研究了三种具有不同大分子链结构的PLA连续挤出发泡行为,分别为线型PLA及其与添加量为0.35%和0.7%的多元环氧扩链剂苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(ADR)经反应加工制备的短链接枝PLA和长链接枝PLA,研究发现,长链接枝PLA具有更高的熔体黏度和弹性,在发泡后具有更好的泡孔结构。Chai等^[3]利用聚四氟乙烯(PTFE)在加工过程中原位成纤,然后利用开模注塑发泡工艺制备了PLA发泡材料,得益于PTFE促进了体系的结晶,提高了体系的熔体强度,所制备的PLA发泡材料具有更细密均匀的泡孔。Wei等^[4]通过釜压发泡工艺制备了PLA发泡材料,使用PTFE显著改善了PLA发泡材料的泡孔结构。Wang等^[5]利用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)形成物理交联网络提高体系的熔体强度,明显改善PLA的发泡。Ji等^[6]通过添加纳米二氧化硅同时作为结晶成核剂和气泡异相成核剂,提高了气泡成核密度,所制备的PLA发泡材料的泡孔密度提高了5~10倍,膨胀倍率提高了1.4~2.1倍。Li等^[7-8]利用冷结晶在饱和前调控PLA的结晶,提高了PLA的结晶度,显著减小了泡孔尺寸。PLA发泡材料的

膨胀倍率先变大后变小,原因是合适的结晶有利于提高体系的熔体强度,而结晶度过大会限制泡孔生长。Ni等^[9]通过扩链与冷结晶相结合调控PLA的发泡,制备了具有纳米泡孔结构的PLA发泡材料。

聚合物共混是调控基体聚合物发泡行为和泡孔结构,并实现发泡材料功能化应用的一种常用的方法。大量研究证明,分散相含量和两相的黏弹性差异显著影响共混体系的发泡行为^[10-13]。另外,共混体系两相界面对体系发泡也有显著的影响^[14]。Gong等^[14]研究了聚碳酸酯/PET(PC/PET)共混体系的发泡行为,发现体系在120℃发泡时,PET呈现为未发泡的区域,而当发生酯交换后,体系的相容性改善,发泡后呈现为均匀的泡孔结构。目前,对于PLA共混体系的发泡,相界面如何影响体系的气泡成核和生长过程,并如何与分散相含量及两相黏弹性相结合最终决定泡孔结构,依然是尚不明确的重要问题。阐明该问题对于制备开发高性能PLA发泡材料具有重要的科学和应用价值。

与弹性体共混有利于改善PLA发泡材料的韧性。聚烯烃弹性体(POE)常用于聚丙烯等非极性聚合物的增韧^[15-16]。由于POE与PLA界面相容性较差,POE对PLA的增韧效果并不太理想^[17]。相反,接枝改性的POE,如马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH)和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝POE(POE-g-GMA)等,可用于极性聚合物的增韧,也可用于不相容共混体系的界面增容^[18-21]。

笔者选用POE和POE-g-MAH与PLA共混,制备不同组成的PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系,并利用釜压发泡制备PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系发泡材料。研究POE和POE-g-MAH在PLA基体中的分散形貌,二者对体系黏弹性的影响,以及共混体系的泡孔结构。拟阐明PLA共混体系的界面相互作用对气泡成核和泡孔生长的影响,揭示PLA与弹性体的界面相互作用对泡孔结构形成的决定机制,为PLA发泡材料的制备开发提供理论指导和实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,美国Nature Works公司;

热塑性弹性体:POE(8150),美国陶氏化学公司;

POE-g-MAH(CMG5805-L):上海佳易容公司;

CO₂:纯度 99.99%,宁波万力气体化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;

密炼机:LKOT-200,广州市普同实验分析仪器有限公司;

平板硫化仪:XLB50-D,湖州双力自动化科技装备有限公司;

场发射扫描电镜(FESEM):S4800,日本 Hitachi 公司;

旋转流变仪:Physica MCR-301,奥地利安东帕有限公司;

大腔体扫描电子显微镜(SEM):EV018,德国 ZEISS 公司。

1.3 PLA 共混体系及发泡材料制备

(1)密炼过程:首先将 PLA、POE 和 POE-g-MAH 在 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h,然后通过熔融共混的方式制备 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混物。密炼机温度设置为 190 °C,转速为 40 r/min,密炼时间为 8 min。对于 PLA/POE 共混体系,PLA 与 POE 的质量比为 90:10、80:20 和 70:30 的共混物分别命名为 PLA/POE10、PLA/POE20 和 PLA/POE30;对于 PLA/POE-g-MAH 共混体系,PLA 与 POE-g-MAH 的质量比为 90:10、80:20 和 70:30 的共混物分别命名为 PLA/POE-g-MAH10、PLA/POE-g-MAH20 和 PLA/POE-g-MAH30。经过同样加工过程的纯 PLA 作为参照对比。所制备的样品及组成见表 1。

表 1 样品及组成

Tab. 1 Sample and composition

Sample	PLA	POE	POE-g-MAH
PLA	100	0	0
PLA/POE10	90	10	0
PLA/POE20	80	20	0
PLA/POE30	70	30	0
PLA/POE-g-MAH10	90	0	10
PLA/POE-g-MAH20	80	0	20
PLA/POE-g-MAH30	70	0	30

(2)模压过程:使用平板硫化仪将以上通过密炼制备的纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系全部样品进行熔融热压,设置平板硫化仪的温度为 190 °C,压力为 10 MPa,热压时间为 8 min。热压完成后,将样品迅速转移到冷水中进行淬冷,

以防止样品结晶。经过模压制备的圆片样品的直径为 25 mm、厚度为 1 mm。所制备的样品将用于弹性体分散表征、流变测试和釜压发泡。

(3)釜压发泡过程:将通过模压制备的纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系圆片样品放入高压釜中,通过高压钢瓶通入 CO₂,排气 1 min,以保证高压釜内的空气完全排净,使样品完全处于 CO₂气氛中饱和,饱和压力为 1.5 MPa,饱和时间为 24 h。饱和完成后,将高压釜内的 CO₂快速释放,并迅速将样品从高压釜转移至不同温度的油浴中进行发泡,发泡温度分别为 70、90、110 °C 和 130 °C,发泡时间为 20 s。将制备的发泡材料快速转移至冷水中以固定泡孔结构,最终,得到纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡样品。

1.4 测试与表征

(1)弹性体的分散表征。

首先,将纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混样品浸入液氮中冷冻 3 min,然后,迅速对样品淬断。其次,在样品断面上进行喷铂处理,以提高 SEM 的分辨率。最后,使用 FESEM 观察弹性体 POE 和 POE-g-MAH 分别在 PLA 基体中的分散。

(2)弹性体对 PLA 共混体系流变行为的影响。

使用旋转流变仪研究纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系的流变行为,选用直径为 25 mm 平行板夹具进行测试,两板之间的距离设置为 1 mm,测试温度设置为 190 °C,频率扫描范围为 0.1~100 rad/s,应变设置为 1.0%,以保证样品在测试过程处于线性黏弹区。

(3) PLA 共混体系的泡孔形貌表征。

将纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料浸入液氮中冷冻,随后进行脆断。在发泡材料的断面上进行喷铂处理,之后使用 SEM 观察发泡材料的泡孔结构。进一步,通过排水法测试样品发泡前后的密度,并计算出发泡材料的膨胀倍率。膨胀倍率定义为材料发泡前的密度与发泡后密度的比值,可通过公式(1)^[22]计算得到。

$$\varphi = \frac{\rho_0}{\rho_f} \quad (1)$$

式中: φ 为膨胀倍率; ρ_0 为发泡前样品的密度; ρ_f 为发泡后样品的密度。

2 结果与讨论

2.1 POE 和 POE-g-MAH 在 PLA 基体中的分散

PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系的相

形态如图1所示。由图1可见,对于PLA/POE体系,随着POE含量增加,POE的相区逐渐增大。当POE的质量分数分别为10%,20%和30%时,其相区尺寸分别约为4~8 μm ,10~15 μm 和20~30 μm 。对于PLA/POE-g-MAH体系,随着POE-g-MAH含量增加,POE-g-MAH的相区也逐渐增大。当POE-g-MAH的质量分数分别为10%,20%和30%时,其相区尺寸分别约为3~7 μm ,8~12 μm 和13~23 μm 。对比PLA/POE和PLA/POE-g-MAH的相形态,可以

发现两点明显的区别。第一,在弹性体含量相同的情况下,POE-g-MAH的相区尺寸小于相应POE的相区尺寸;第二,POE的相区比较圆,且与PLA的界面光滑,而POE-g-MAH的相区有一定变形,且两相界面有一定模糊。这是由于POE-g-MAH与PLA的相容性较好。该结果与Jalalifar等^[23]报道的研究结果类似。在他们的报道中,PLA/POE-g-MAH/POE (80/8/12)比PLA/POE (80/20)的相区尺寸小,且界面相互作用更强。

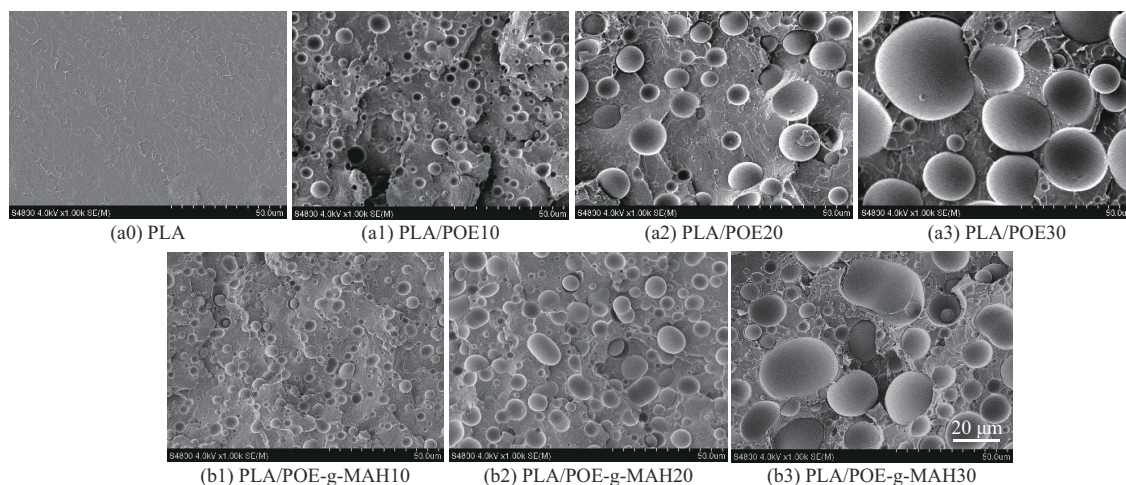


图1 PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系的相形态

Fig. 1 Phase morphology of PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blends

2.2 PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系的流变行为

PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系的复数黏度 η 和储能模量 G' 如图2所示。从图2a可以看出,随着POE含量增加,PLA/POE体系的复数黏度逐渐增大;随着POE-g-MAH含量增加,PLA/POE-g-MAH体系的复数黏度显著增加。对比PLA/POE和PLA/POE-g-MAH的复数黏度可知,后者的复数黏度明显大于相同弹性体含量时前者的复数黏度。并且,PLA/POE-g-MAH20和PLA/POE-g-MAH30表现出明显的剪切变稀行为。类似的现象在PLA/POE-g-GMA共混体系也报道过^[24]。从图2b可以看出,随着POE含量增加,PLA/POE的储能模量逐渐增大;随着POE-g-MAH的含量增加,PLA/POE-g-MAH的储能模量显著增大。在相同弹性体含量下,PLA/POE-g-MAH的储能模量远大于PLA/POE的储能模量。储能模量越大,表明熔体弹性越大。POE-g-MAH与PLA的端基反应或界面相互作用较强,增强了分子链的缠结^[24]。

2.3 PLA/POE和PLA/POE-g-MAH共混体系发泡材料的泡孔结构

纯PLA和PLA/POE共混体系在70,90,110 $^{\circ}\text{C}$ 和130 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料的泡孔结构如图3所示。由图3可见,对于纯PLA,在70 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料的泡孔结构非常不均匀,在90 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料的泡孔非常大,在130 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的发泡材料出现了严重的泡孔聚并和坍塌现象。对于PLA/POE10,在90 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料的泡孔非常细密均匀,说明PLA与POE的界面可提供大量的气泡异相成核点,因此增大了泡孔密度,减小了泡孔尺寸^[12]。随着发泡温度升高到110 $^{\circ}\text{C}$,泡孔尺寸明显变大,发泡温度进一步升高到130 $^{\circ}\text{C}$,泡孔尺寸进一步增大。对于PLA/POE20,在90 $^{\circ}\text{C}$ 和110 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料的泡孔尺寸相对于PLA/POE10的更大。这与POE的相区尺寸增大,气泡异相成核能力减弱有关^[10]。在130 $^{\circ}\text{C}$ 制备的发泡材料出现了明显的泡孔塌缩现象。对于PLA/POE30,随着发泡温度升高,体系已经不能很好地发泡。这与POE相区较大有关,一方面,体系的气泡异相成核能力较弱;另一方面,发泡

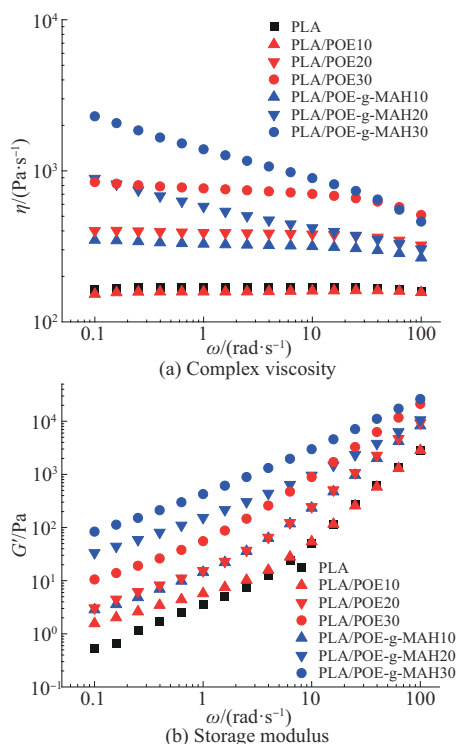


图2 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系复数黏度和储能模量

Fig. 2 Complex viscosity and storage modulus of PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blends

时气体容易从相界面逃逸^[11]。

纯 PLA 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系在 70~130 °C 发泡制备的发泡材料的泡孔结构如图 4 所示。对于 PLA/POE-g-MAH10, 在 90, 110 °C 和 130 °C 发泡制备的发泡材料的泡孔尺寸均较大。这一方面是因为, POE-g-MAH 与 PLA 的界面相容性较好, 导致 PLA/POE-g-MAH 界面的气泡异相成核能力较弱^[14]; 另一方面, POE-g-MAH 对体系黏度的提升较为明显, 有利于支撑体系泡孔生长^[25]。对于 PLA/POE-g-MAH20, 在 90 °C 和 110 °C 发泡制备的发泡材料的泡孔尺寸仍然较大, 而在 130 °C 制备的发泡材料出现泡孔收缩现象。对于 PLA/POE-g-MAH30 体系, 在 70, 90 °C 和 110 °C 发泡制备的发泡材料均出现明显的泡孔收缩现象, 而在 130 °C 制备的发泡材料出现更明显的泡孔坍塌现象。这可能与 POE-g-MAH 的添加量较大、相区尺寸较大有关。

通过分别对比 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系与纯 PLA 发泡材料的泡孔结构可知, 相对于纯 PLA, PLA/POE10 和 PLA/POE20 与 PLA/POE-g-MAH10 以及 PLA/POE-g-MAH20 的泡孔结构均有改善。PLA/POE10 和 PLA/POE20 泡孔结构的改善以气泡异相成核为主, 而 PLA/POE-g-MAH10 和 PLA/POE-g-MAH20 以 POE-g-MAH 对体系黏度的

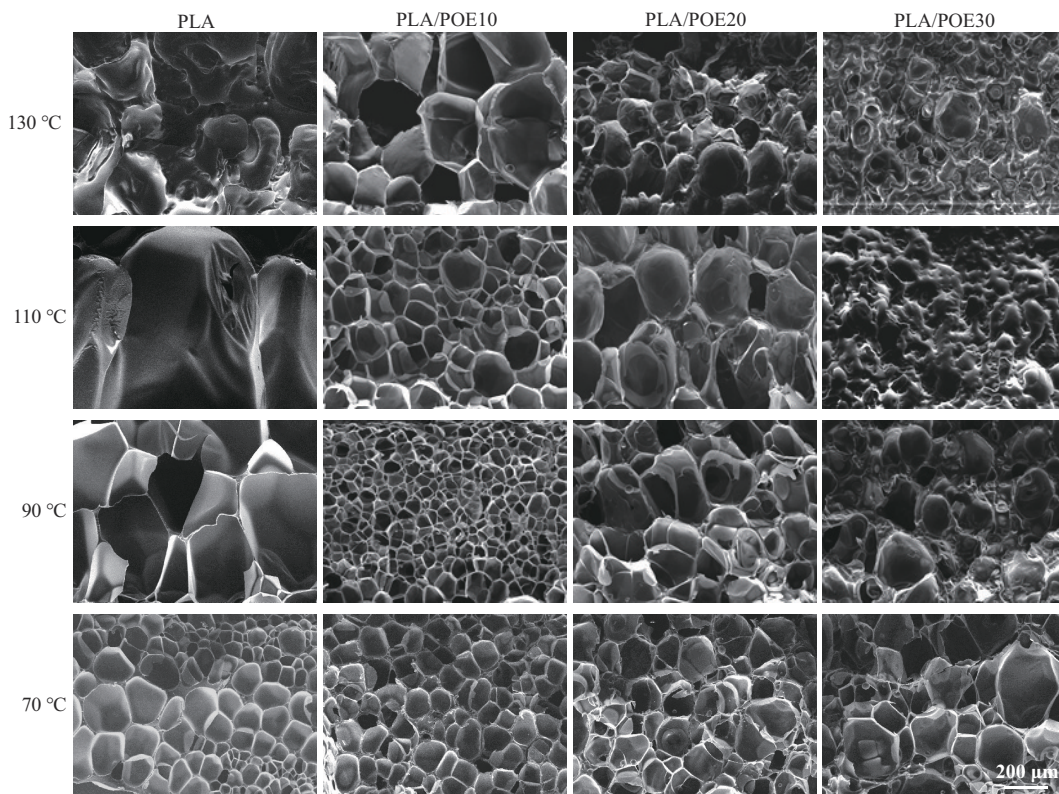


图3 PLA/POE 共混体系发泡材料的泡孔结构

Fig. 3 Cell structure of PLA/POE blend foams

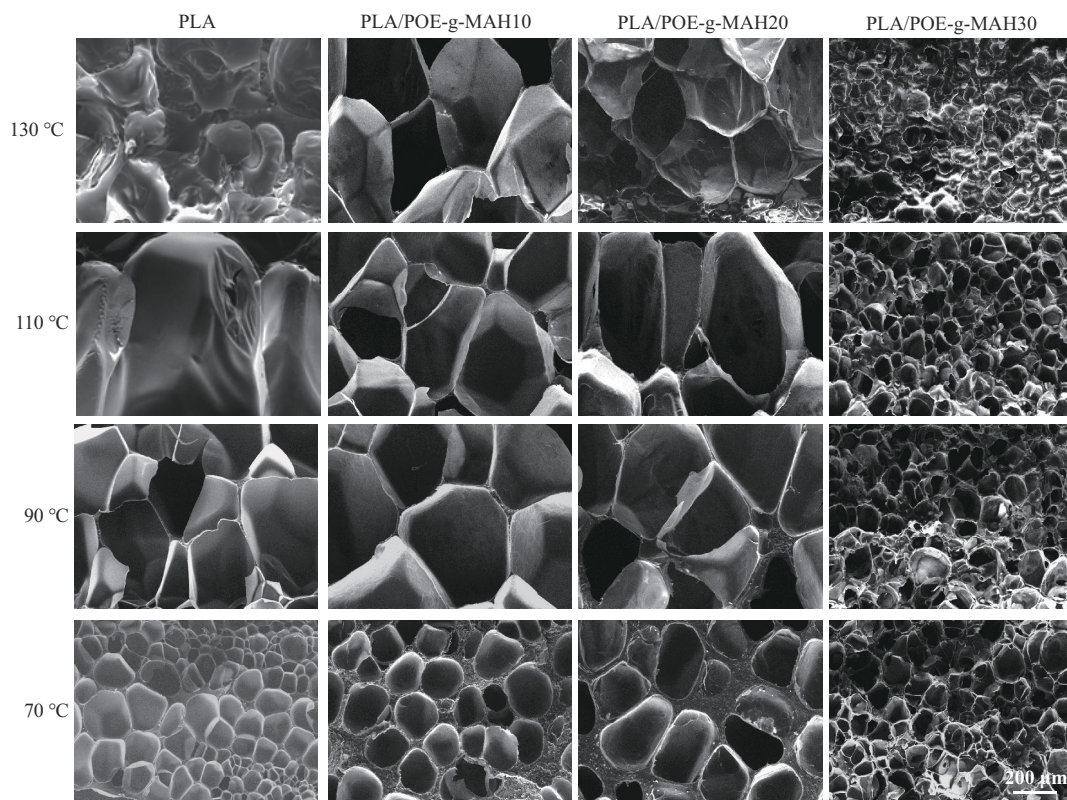


图4 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的泡孔结构

Fig. 4 Cell structure of PLA/POE-g-MAH blend foams

增大促进泡孔生长为主。另外,由于 PLA/POE-g-MAH30 的复数黏度和储能模量相对较大,其泡孔塌缩程度比 PLA/POE30 的小。

2.4 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的膨胀倍率

纯 PLA 及 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的膨胀倍率如图 5 所示。由图 5 可见,对于纯 PLA 发泡材料,随着发泡温度升高,膨胀倍率先增大后减小,具有最大膨胀倍率的发泡材料的发泡温度为 90 °C。这是因为,当发泡温度较低

时,聚合物基体的刚度较大,不利于泡孔生长,而当发泡温度过高时,聚合物基体的熔体强度下降,增大了发泡过程中气体的逃逸^[26]。对于 PLA/POE 共混体系,随着发泡温度升高,PLA/POE10 和 PLA/POE20 发泡材料的膨胀倍率也呈现先变大后变小的变化规律,最大膨胀倍率对应的发泡温度也为 90 °C。PLA/POE30 发泡材料的膨胀倍率随发泡温度升高而逐渐减小,该结果与其泡孔结构随温度的变化相一致。

对于 PLA/POE-g-MAH 共混体系,膨胀倍率随发泡温度升高和随 POE-g-MAH 含量增加的变化趋势与 PLA/POE 体系类似。对比 PLA/POE 与 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的膨胀倍率,可以发现,在 90 °C 制备的 PLA/POE-g-MAH10 和 PLA/POE-g-MAH20 发泡材料的膨胀倍率大于 PLA/POE10 和 PLA/POE20 的膨胀倍率。这可能与 PLA/POE-g-MAH 共混体系的界面相互作用更强有关,POE-g-MAH 对体系黏度的提升更明显,因此更有利于支撑泡孔的生长。前人的研究^[25]表明,当使用交联剂增大体系的熔体强度时,膨胀倍率可能先增大后减小。

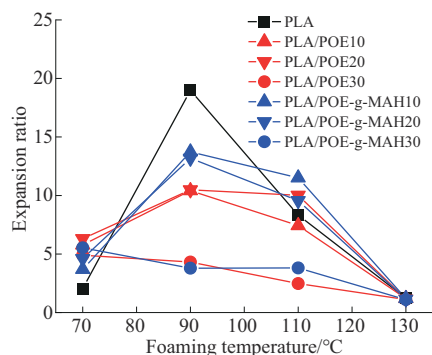


图5 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料的膨胀倍率

Fig. 5 Expansion ratio of PLA/POE and PLA/POE-g-MAH blend

foams

2.5 界面相互作用对 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系发泡材料泡孔结构的影响

共混体系的界面相互作用影响气泡成核和生长过程,因此对发泡材料最终的泡孔结构可能起着决定性作用。根据 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系的分散形貌、流变行为及泡孔结构的结果,画出了两个体系界面相互作用对发泡材料泡孔结构影响的示意图,如图6所示。对于 PLA/POE 共混体系(图6a1),由于 POE 与 PLA 基体界面不相容,气泡异相成核作用较强,在相界面处发生大量气泡成核,虽然 POE 相区尺寸较大,但是最终所制备的发泡材料的泡孔尺寸较小(图6a2)。对于 PLA/POE-g-MAH 共混体系(图6b1),POE-g-MAH 与 PLA 基体界面相互作用较强,体系相容性好,虽然 POE-g-MAH 相区尺寸较小,但是气泡异相成核能力较弱,气泡成核数目较少。另外,由于 POE-g-MAH 对体系黏度的提升较强,更有利于泡孔生长,因此,所制备的发泡材料的泡孔尺寸较大(图6b2)。

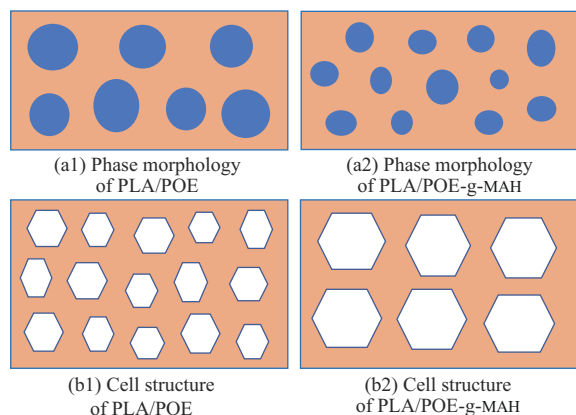


图6 共混体系界面相互作用对发泡材料泡孔结构的影响示意图
Fig. 6 Schematic of influence of interfacial interaction of the blends on cell structure of the foams

3 结论

系统研究了 PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系中弹性体的分散形貌、体系的流变行为及发泡材料的泡孔结构和膨胀倍率,探讨了共混体系界面相互作用对发泡材料泡孔结构形成的影响。

(1)随着弹性体含量增加,POE 和 POE-g-MAH 的相区尺寸都增大,在相同弹性体含量下,后者的相区尺寸更小。POE 与 PLA 的界面更光滑,而 POE-g-MAH 与 PLA 的界面相对模糊,说明后者与 PLA 的相容性较好。

(2)随着弹性体含量增加,PLA/POE 和 PLA/POE-g-MAH 共混体系的复数黏度和储能模量都增

大。相对于 PLA/POE,PLA/POE-g-MAH 复数黏度和储能模量增大得更明显,且 PLA/POE-g-MAH20 和 PLA/POE-g-MAH20 表现出明显的剪切变稀现象。这些现象说明,POE-g-MAH 与 PLA 的界面相互作用更强。

(3) PLA/POE 体系的气泡异相成核作用更强,因此,相对于纯 PLA 发泡材料,PLA/POE10 和 PLA/POE20 发泡材料的泡孔尺寸更小。POE-g-MAH 的加入更有利于支撑泡孔生长,因此,相对于 PLA/POE10 和 PLA/POE20,PLA/POE-g-MAH10 和 PLA/POE-g-MAH20 发泡材料的泡孔尺寸更大,且当发泡温度为 90 °C 时,PLA/POE-g-MAH10 和 PLA/POE-g-MAH20 的膨胀倍率更大。

参考文献

- [1] YAN M, PANG Y Y, SHAO W W, et al. Utilization of spent coffee grounds as charring agent to prepare flame retardant poly(lactic acid) composites with improved toughness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 264. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130534.
- [2] WANG J, ZHU W L, ZHANG H T, et al. Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 75:390-399.
- [3] CHAI J L, WANG G L, ZHANG A M, et al. Microcellular injection molded lightweight and tough poly(L-lactic acid)/in-situ polytetrafluoroethylene nanocomposite foams with enhanced surface quality and thermally-insulating performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 215:57-66.
- [4] WEI X Y, LUO J Y, WANG X D, et al. ScCO₂-assisted fabrication and compressive property of poly(lactic acid) foam reinforced by in-situ polytetrafluoroethylene fibrils[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 209:2 050-2 060.
- [5] WANG G L, ZHAO J C, WANG G Z, et al. Strong and super thermally insulating in-situ nanofibrillar PLA/PET composite foam fabricated by high-pressure microcellular injection molding[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124520.
- [6] JI G Y, ZHAI W T, LIN D P, et al. Microcellular foaming of poly(lactic acid)/silica nanocomposites in compressed CO₂: Critical influence of crystallite size on cell morphology and foam expansion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(19): 6 390-6 398.
- [7] LI B, ZHAO G Q, WANG G L, et al. Fabrication of high-expansion microcellular PLA foams based on pre-isothermal cold crystallization and supercritical CO₂ foaming[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 156:75-88.

- [8] LI B, ZHAO G Q, WANG G L, et al. A green strategy to regulate cellular structure and crystallization of poly(lactic acid) foams based on pre-isothermal cold crystallization and CO₂ foaming[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129: 171–180.
- [9] NI J Y, YU K S, ZHOU H F, et al. Morphological evolution of PLA foam from microcellular to nanocellular induced by cold crystallization assisted by supercritical CO₂[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 158. DOI:10.1016/j.supflu.2019.104719.
- [10] LIU W, PANG Y Y, WANG K, et al. Structure evolution driven by phase separation and the corresponding foaming behavior of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends via a batch foaming process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(39). DOI:10.1002/app.46704.
- [11] LIU W, PANG Y Y, WU M H, et al. Dependence of the foaming window of a polystyrene/poly(methyl methacrylate) blend on structural evolution driven by phase separation[J]. *Polymer*, 2019, 166:63–71.
- [12] REN Q, WANG J, ZHAI W T, et al. Fundamental influences of induced crystallization and phase separation on the foaming behavior of poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends blown with compressed CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55:12 557–12 568.
- [13] LI B, ZHAO G Q, WANG G L, et al. Biodegradable PLA/PBS open-cell foam fabricated by supercritical CO₂ foaming for selective oil-adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117949.
- [14] GONG P J, OHSHIMA M. The effect of interfacial miscibility on the cell morphology of polyethylene terephthalate/bisphenol A polycarbonate blend foams[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50:1 173–1 180.
- [15] 李伟,陈嘉杰,胡佳旭,等. POE黏度和含量对PP及其填充体系性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(10):140–146.
LI Wei, Chen Jiajie, HU Jiaxu, et al. Effects of POE viscosity and content on properties of polypropylene and its filled system[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(10):140–146.
- [16] 王道娟,李伟,陈嘉杰,等. 弹性体含量对增强聚丙烯材料力学性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(11):121–128, 149.
WANG Daojuan, LI Wei, CHEN Jiajie, et al. Research on the effect of elastomer content on mechanical properties of reinforced polypropylene materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(11):121–128, 149.
- [17] 鄂毅,邹妹燕,毛晨,等. 乙烯—丙烯酸甲酯共聚物与POE协同增韧PLA的研究[J]. *塑料工业*, 2022, 50(9):77–81.
E Yi, ZOU Shuyan, MAO Chen, et al. Study on synergistic toughening of PLA by ethylene-methyl acrylate copolymer and POE[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(9):77–81.
- [18] 胡纲. 尼龙弹性体增韧尼龙6性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(2):144–149.
HU Gang. Study on property of nylon6 toughened by TPPE[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(2):144–149.
- [19] HE W J, YE L, COATES P, et al. Reactive processing of poly(lactic acid)/poly(ethylene octene) blend film with tailored interfacial intermolecular entanglement and toughening mechanism[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 98:186–196.
- [20] CHONG Y S, ZHUANG X, GUAN C, et al. Preparation and performance study of POE-g-MAH/GMA toughened bio-based PA56 alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.170813.
- [21] SHANG M Y, WU Y J, SHENTU B Q, et al. Toughening of PBT by POE/POE-g-GMA elastomer through regulating interfacial adhesion and toughening mechanism[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(28):12 650–12 663.
- [22] WANG Z J, WANG J G, PANG Y Y, et al. Dependence of the foaming window of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2, 5-furandicarboxylate) copolyesters on FDCA content[J]. *Polymer*, 2022, 254. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125101.
- [23] JALALIFAR N, KAFFASHI B, AHMADI S. The synergistic reinforcing effects of halloysite nanotube particles and polyolefin elastomer-grafted-maleic anhydride compatibilizer on melt and solid viscoelastic properties of polylactic acid/polyolefin elastomer blends[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91. DOI:10.1016/j.polymer-testing.2020.106757.
- [24] WANG X Z, MI J G, WANG J, et al. Multiple actions of poly(ethylene octene) grafted with glycidyl methacrylate on the performance of poly(lactic acid)[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(60):34 418–34 427.
- [25] TANG W Y, LIAO X, ZHANG Y, et al. Cellular structure design by controlling rheological property of silicone rubber in supercritical CO₂[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 164. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104913.
- [26] PANG Y Y, CAO Y Y, ZHENG W G, et al. A comprehensive review of cell structure variation and general rules for polymer microcellular foams[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430. DOI:10.1016/j.cej.2021.132662.